„Trennung der bei der Uranspaltung entstehenden Seltenen Erden durch elektrophoretische Ionenfokussierung"

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Eberhard W. Günther
aus Berlin

Marburg 1966

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg

„Trennung der bei der Uranspaltung entstehenden Seltenen Erden durch elektrophoretische Ionenfokussierung"

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Eberhard W. Günther
aus Berlin

Marburg 1966

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am 26.10.1966

Tag der mündlichen Prüfung am 5.11.1966

Berichterstatter: Prof.Dr. K. Starke

Mitberichterstatter: Prof.Dr. C. Mahr

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. AUFGABENSTELLUNG	1
2. THEORETISCHER TEIL	2
2.1 Die Abtrennung der Seltenen Erden von anderen Elementen	2
2.2 Die Trennung von Seltenerdgemischen	5
2.2.1 Ionenaustausch	5
2.2.2 Solventextraktion	7
2.2.3 Säulen- und Papierchromatographie	7
2.2.4 Elektrophoretische Verfahren	9
2.3 Die Methode der elektrophoretischen Ionen=fokussierung	9
2.3.1 Theorie der elektrophoretischen Ionen=fokussierung	9
2.3.2 Bisher durchgeführte Fokussierungen der Seltenen Erden	12
3. EXPERIMENTELLER TEIL	14
3.1 Die Vortrennung des Spaltproduktgemisches	16
3.1.1 Experimentelle Details	16
Chemikalien und Geräte	16
Messung	16
Herstellung der Bestrahlungsproben	17
3.1.2 Fällung und Mitfällung	17
3.1.3 Solventextraktion	18
Extraktion mit Äther und Methylisobutylketon	18
Extraktion mit Tributylphosphat	20
3.1.4 Ionenaustausch	23
Abtrennung durch Kationenaustausch	23
Abtrennung durch Anionenaustausch	25
3.1.5 Zusammenstellung des Trennungsganges	27
Vortrennungsgang	29
Fraktionierung der Seltenen Erden	30
Änderungen im Vortrennungsgang	30

Seite

3.2 Die Trennung eines Modellgemisches 30

3.2.1 Experimentelle Details 30

Modellgemisch 30
Chemikalien 32
Beschreibung der Apparatur 32
Durchführung der Trennung 35
Auswertung mit dem Radiopapierchromatographen 36
Auswertung durch Autoradiographie 37

3.2.2 Versuche zur Wahl des Komplexbildners 38

3.2.3 Versuche zur optimalen Einstellung des pH-Gradienten 41

3.2.4 Einfluß von Trennzeit, Spannung und Strom 45

3.2.5 Einfluß der Apparatur 51

3.2.6 Trennung von Mengen bis zu einem Milligramm 52

3.2.7 Diskussion 55

3.3 Die Abtrennung einzelner Seltener Erden aus Spaltproduktgemischen 59

3.3.1 Auswertung der Autoradiographien und Radio= chromatogramme 59

3.3.2 Aktivitätsabfall der Betastrahlung 63

Herstellung der Meßproben 65
Messung der Beta-Aktivität 65

3.3.3 Messungen der Gammaspektren einzelner Proben 69

Meßmethodik 69
Gammaspektren der Lanthanfraktion 72
Gammaspektren der Cerproben 79
Gammaspektren der Praseodymprobe 84
Gammaspektren der Yttriumproben 90
Zusammenstellung der aus den Gammaspektren bestimmten Halbwertszeiten 98

4. ZUSAMMENFASSUNG 99

5. LITERATURVERZEICHNIS 101

1. AUFGABENSTELLUNG

Die Trennung der Seltenen Erden ist technisch ein gelöstes Problem. Lediglich unter bestimmten erschwerenden Bedin= gungen ist eine Trennung mitunter noch nicht möglich. Das ist der Fall, wenn radioaktive Seltenerdnuklide wegen ihrer Kurzlebigkeit sehr schnell abgetrennt werden müssen. Solche schnellen Trennungen sind für die Analyse von Spalt= produktgemischen von großer Bedeutung. In den letzten Jahr= zehnten sind beträchtliche Fortschritte auf diesem Gebiet erzielt worden. Unter anderem wurde der durchschnittliche Zeitbedarf pro Analyse erheblich verringert. Während 1950 eine Trennung der bei der Uranspaltung entstehenden Selte= nen Erden noch fünf Tage dauerte, war 1960 nur noch eine Stunde für die gleiche Aufgabe erforderlich. Aber erst durch die in den letzten Jahren veröffentlichten Methoden von E.Schumacher und C.Heininger war an eine Trennung von Selten= erdnukliden mit Halbwertszeiten im Minutenbereich überhaupt zu denken.

Durch die vorliegende Arbeit sollte untersucht werden, ob und in welchem Maße E.Schumachers Methode der elektrophore= tischen Ionenfokussierung für die Trennung der bei der Uran= spaltung entstehenden kurzlebigen Seltenen Erden geeignet ist. Die einzelnen Seltenen Erden sollten abgetrennt und hinsichtlich ihrer Reinheit untersucht werden. An einer Reihe von Nukliden sollten einige Kerndaten überprüft werden.

2. THEORETISCHER TEIL

2.1 Die Abtrennung der Seltenen Erden von anderen Elementen

Bei der Uranspaltung entstehen radioaktive Nuklide von über 30 Elementen mit um mehrere Größenordnungen unterschiedlichen Aktivitäten. Die Abtrennung der Gruppe der Seltenen Erden aus dem Spaltproduktgemisch wurde deshalb meist in einem Mehrstufenprozeß durchgeführt. In frühen Arbeiten wurden die Seltenen Erden durch wiederholte Mitfällung an Lanthanfluorid abgetrennt (z.B.1). Da bei kurzzeitiger Aktivierung der Uran= proben nur unwägbare Mengen an Spaltprodukten entstehen und zugesetzte isotope Träger die Auftrennung komplizieren können, sollen im folgenden nur Trennungen betrachtet werden, bei denen die Seltenerdfraktion trägerfrei abgetrennt wird.

Nach der Hahn'schen Regel kann man annehmen, daß die Seltenen Erden mit unlöslichen Salzen derjenigen Anionen ausfallen, mit denen sie normalerweise unlöslich sind. So wurden die Seltenen Erden an Eisen(III)-hydroxid (Koda, 2), Wismut= phosphat (Meyers, 3), Mangandioxid (Pushkarev et al., 4) und Calciumoxalat (Purkayastha, 5 und Brezhneva,6) mitgefällt.

Bessere Trennfaktoren und schnellere Abtrennungen sind oft durch Extraktionen zu erreichen. Hierbei muß noch mehr als bei der Fällung darauf geachtet werden, daß eine unerwünschte Fraktionierung der Seltenen Erden unterbleibt.
Blackmore, Bearse und Calkins (7) fanden, daß die Seltenen Erden mit Tributylphosphat aus salpetersaurer Lösung extra= hiert werden können. Im von den Verfassern studierten Bereich (20 - 50%ige Tributylphosphatlösungen in einem inerten Lösungsmittel) ist der Verteilungskoeffizient extrem von der Tributylphosphat-Konzentration abhängig.

Peppard et al.(8) untersuchten die Verteilung der leichten Seltenen Erden zwischen Tributylphosphat und Salpetersäure. Sie fanden, daß der Verteilungskoeffizient in Abhängigkeit von der Säurekonzentration zunächst ansteigt, bei einer Nitratkonzentration von 2 - 3 Mol/Liter ein Maximum durchläuft, wieder abfällt und nach einem Minimum bei etwa 7 - 10 Mol/Liter wieder ansteigt. Die Seltenen Erden können durch unverdünntes Tributylphosphat bei gleichzeitigem Aussalzen mit Aluminium- oder Ammoniumnitrat aus schwach salpetersaurer Lösung zu über 99% abgetrennt werden. Zusammen mit den dreiwertigen Seltenen Erden und Actiniden werden vierwertige Kationen, wie Titan, Zirkon, Hafnium und Cer(IV), höherwertige Actinide, elementare Halogene sowie einige Anionen, wie Molybdat und Chromat, extrahiert. Die Seltenen Erden können anschließend durch Wasser oder verdünnte Salpetersäure reextrahiert werden.
Der Verteilungskoeffizient der Seltenen Erden steigt etwa mit der dritten Potenz der Tributylphosphatkonzentration an, also werden drei Moleküle Tributylphosphat zur Extraktion eines Seltenerd-Ions benötigt. Die Löslichkeit einiger Seltenerd-Nitrate wurde von Wendlandt und Bryant (9) bestimmt. Für Lanthannitrat-hexahydrat fanden sie eine Löslichkeit von 20 g je 100 g Tributylphosphat. Die Löslichkeitswerte der anderen Seltenerd-Nitrate lagen in der gleichen Größenordnung. Peppard et al.(10) untersuchten die Extraktion von Salzsäure und Salpetersäure. Da unter Umständen erhebliche Säuremengen mitextrahiert werden, muß das Tributylphosphat vor Extraktion der Seltenen Erden mit der entsprechenden Säure ins Gleichgewicht gebracht werden.
Die Extraktion mit Tributylphosphat verläuft schnell, deshalb kann sie zur Abtrennung kurzlebiger Seltenerd-Nuklide von einer Anzahl von Elementen verwandt werden. Bernström und Rydberg (11) extrahierten Uran, Plutonium, Thorium und Zirkon aus einer Lösung von neutronenbestrahltem Uran; die Seltenen Erden blieben in der wässrigen Phase.

Gal und Ruvarac (12) trennten Uran durch Extraktion aus 6 molarer Salzsäure ab, Cer(III) blieb in der wässrigen Phase. Moustafa (13) bestimmte die Verteilungskoeffizienten einer Anzahl von Spaltprodukten für die Hin- und Rückreaktion.
Neben dem auch für die Aufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe benutzten Tributylphosphat (Reprocessing nach dem Purex-Verfahren) wurden Oxin, Acetylaceton, Thenoyltrifluoraceton und substituierte Phosphorsäuren zur Extraktion benutzt. Die Extraktion durch Acetylaceton ist wegen der schlechten Löslichkeit der Metallchelate in organischen Lösungsmitteln nur unvollständig (Marsh, 14). Thenoyltrifluoraceton extrahiert die Seltenen Erden zwar vollständig, die Gleichgewichtseinstellung verläuft jedoch langsam, so daß Schüttelzeiten von 10 - 15 Minuten notwendig sind (Sheperd, 15). Ebensogut wie mit Tributylphosphat können die Seltenen Erden durch Extraktion mit Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure abgetrennt werden. Healý (16) trennte die Seltenen Erden aus 0,01 molarer Salzsäure mit einer 1,5 molaren Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure-Lösung in Hexan und anschließender Reextraktion in Wasser ab. Durch langkettige Amine werden die Seltenen Erden nicht vollständig extrahiert, dagegen können diese zur Abtrennung von Uran und Thorium von den Seltenen Erden benutzt werden (Crouse et al., 17-19).

Auch durch Ionenaustauschverfahren kann die Gruppe der Seltenen Erden aus Spaltproduktgemischen abgetrennt werden. Aus neutraler Lösung werden die Seltenen Erden an Kationenaustauschern, z.B. Dowex-50, zusammen mit anderen zwei- und dreiwertigen Kationen sowie Uran und Neptunium adsorbiert. Durch anschließende Elution mit Äthylendiammoniumperchloratlösung können die zweiwertigen vor den dreiwertigen Kationen eluiert werden (Fritz und Karraker, 20). Ebenso erfolgt eine Gruppentrennung durch Elution mit Salzsäure. Die Elemente werden in der Reihenfolge Neptunium, Uran, Cäsium, Seltene

Erden eluiert; Actinide und Erdalkalimetalle fallen zwischen die leichten Seltenen Erden. Die Salzsäurekonzentration ist für die Elutionsgeschwindigkeit wesentlich; 6 molare Salzsäure eluiert die Seltenen Erden schneller als 3-, 9- oder 12 molare (Diamond, Street und Seaborg, 21).
Die Kationenaustausch-Trennung erfordert relativ viel Zeit, da die Seltenen Erden erst adsorbiert und dann in einem zweiten Schritt wieder eluiert werden müssen. Für die Isolierung kurzlebiger Nuklide günstiger wäre eine Ionenaustauschtrennung, bei der die Seltenen Erden gar nicht erst adsorbiert und nur die störenden Elemente in der Säule zurückgehalten werden. Das ist zum Teil durch Anionenaustausch möglich. Kraus und Nelson (22) sowie Wish (23) untersuchten die Adsorption einer Anzahl von Elementen an stark basischen Anionenaustauschern. In stark salzsaurer Lösung bilden eine Reihe von Elementen, darunter auch einige Spaltprodukte, anionische Chlorokomplexe, die zusammen mit den normalerweise anionisch vorliegenden Elementen durch die Austauscher adsorbiert werden. Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Seltene Erden werden nicht adsorbiert.
Bei einem so komplexen Trenngut wie dem Spaltproduktgemisch ist nicht zu erwarten, daß durch eine einzige Trennoperation alle Fremdelemente abgetrennt werden. Deshalb erscheint der Anionenaustausch zur Gruppentrennung besonders gut geeignet, da die Seltenen Erden schnell von einem großen Teil der Fremdaktivität abgetrennt werden können sollten.

2.2 Die Trennung von Seltenerdgemischen

2.2.1 Ionenaustausch

In den letzten 20 Jahren wurde die Kationenaustausch-Chromatographie durch eine Vielzahl von Arbeiten zur Standardmethode für die Trennung der Seltenen Erden entwickelt. Die ersten Trennungen wurden mit Citratlösung als Elutionsmittel

durchgeführt. Ketelle und Boyd (24, 25) trennten an einer 97 cm langen, auf 87°C geheizten Säule die schweren Lanthanide Lutetium bis Samarium in etwa 70 Stunden, die leichten Lanthanide Europium bis Cer in etwa 120 Stunden. Mayer und Freiling (26) führten Milchsäure als Eluens ein und konnten dadurch mit geringeren Elutionsvolumina arbeiten.

Die Wahl von Konzentration und pH-Wert des Elutionsmittels ist problematisch. Wenn die Arbeitsbedingungen der Trennung der schweren Seltenen Erden entsprechen, werden die leichten zu langsam eluiert. Umgekehrt erfolgt eine zu rasche Elution und unvollständige Trennung der schweren Seltenen Erden, wenn die Bedingungen der Trennung der leichten Seltenen Erden angepaßt werden. Cornish (27) benutzte deshalb Citratlösungen verschiedenen pH-Wertes zur Elution und konnte so die Trennung aller Seltenen Erden in 100 Stunden durchführen.

Eine entscheidende Verbesserung für die Abkürzung der Trennzeit brachte die Einführung der Gradientenelution durch Nervik (1). In einer einfachen Apparatur wurde eine Lactatlösung von pH 7 in eine Lactatlösung von pH 3,19 eingetropft. Der pH-Wert dieser Elutionslösung änderte sich stündlich um 1,17 Einheiten. Für die Trennung aller Seltenen Erden wurde eine Zeit von 8,5 Stunden benötigt. Choppin und Silva (28) trennten Tracermengen eines Dysprosium, Terbium, Gadolinium, Europium, Samarium und Promethium enthaltenden Gemisches an einer 5 cm langen Säule durch Gradientenelution mit α-Hydroxyisobuttersäure in zwei Stunden. Diese Zeit läßt sich nach dem augenblicklichen Stand nur bei einfacheren Trenngemischen wesentlich verkürzen. So gaben Rengan und Meinke (29) Bedingungen an, um Paare von Lanthaniden in 10 bis 16 Minuten zu trennen, deren Ordnungszahlen um mindestens drei Einheiten differieren.

Trotz aller Verbesserungen ist die Kationenaustausch-Chromatographie für die Analyse der bei der Uranspaltung entste-

henden kurzlebigen Nuklide der Seltenen Erden zu langsam, da im Spaltproduktgemisch mehr als 5 Seltene Erden mit aufeinanderfolgenden Ordnungszahlen zu trennen sind.

2.2.2 Solventextraktion

Die Fraktionierung der dreiwertigen Seltenen Erden durch Solventextraktion ist nur in einem Mehrstufenprozeß möglich. Peppard et al. (8) sowie Gray und Thompson (30) fanden in Tri-n-butylphosphat und konzentrierter Salpetersäure ein geeignetes System. Die Logarithmen der Extraktionskoeffizienten der Seltenen Erden steigen linear mit der Ordnungszahl an. Der Trennfaktor zwischen zwei benachbarten Seltenen Erden ist etwa 1,9 , so daß schon wenige Wiederholungen des Extraktionsprozesses eine ausreichende Trennung ergeben. Brezhneva et al. (6) trennten mit einer 20-stufigen Mixer-Settler-Apparatur Multicuriemengen Europium und Promethium aus alten Spaltproduktegemischen ab.

Größere Unterschiede in den Verteilungskoeffizienten fanden Peppard et al. (31) bei Di-(2-äthylhexyl)orthophosphorsäure.

Cer und Europium können aus dem Gemisch der Seltenen Erden leicht selektiv abgetrennt werden. Cer wird durch Bromat zum vierwertigen Zustand oxydiert und durch Äther (32), Nitromethan (6), langkettige Amine (33), organische Phosphorsäureester (31) oder andere Lösungsmittel extrahiert. Europium kann selektiv zum zweiwertigen Zustand reduziert werden, die anderen dreiwertigen Seltenen Erden werden durch Extraktion abgetrennt (34).

2.2.3 Säulen- und Papierchromatographie

Eine der ersten Seltenerd-Trennungen an Säulen wurde von Lindner mit Aluminiumoxid durchgeführt (35). Die Fraktionierung war nur unvollständig.

In neueren Arbeiten wird meist eine Variante der Verteilungschromatographie, die sogenannte "reversed phase chromatography",

angewandt. Eine mit einem inerten Adsorbens gefüllte Kolonne wird mit einem organischen Lösungsmittel ge= sättigt, das für die Fraktionierung der Seltenen Erden geeignet ist. Die Säule wird mit Wasser und dem spä= teren Eluens gewaschen. Danach wird das Trenngut auf= gebracht und mit dem Elutionsmittel fraktioniert. Die Methode ist eine Kombination von Extraktion und Ionen= austausch. Siekirski und Fidelis (36) trennten ein Gemisch von Cer, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium und Terbium an einer 11 cm langen Säule von mit Tributyl= phosphat gesättigtem Kieselgur durch Elution mit konzentrierter Salpetersäure in drei Stunden. Da der Verteilungskoeffizient zwischen Salpetersäure und Tri= butylphosphat mit der Ordnungszahl zunimmt, werden die Seltenen Erden in der Reihenfolge ihrer Ordnungszahlen eluiert. Die Methode ist deshalb für die Trennung von Spaltprodukten gut geeignet. Crouch und Fryer (37) trennten durch Gradientenelution an einer Kieselgur/ Di-(2-äthyl= hexyl)orthophosphorsäure-Säule ein Modellgemisch der bei der Uranspaltung auftretenden Seltenen Erden in 45 Minuten. Ob diese Zeit allerdings wesentlich verkürzt werden kann, muß bezweifelt werden.

Einige ausgewählte Gemische der Seltenen Erden (z.B. Nd/Sm/Eu) können papierchromatographisch getrennt werden (Lederer, 38), bei komplizierteren Gemischen ist die Trennung schlecht. Durch die Kombination mit Ionenaus= tausch oder Solventextraktion kann der Trenneffekt wesent= lich verbessert werden. Arnold und Ritchie (39) trennten Seltene Erden an Anionenaustauscherpapier, Cerrai und Testa (40) an mit Di-(2-äthylhexyl)phosphorsäure ge= tränktem Papier.

Eine interessante und schnelle Trennmethode wurde von Heininger und Lanzafame (41) angegeben. Die leichten Seltenen Erden wurden in 3-6 Minuten an einem Kationen=

austauscherpapier getrennt. Die hohe Trenngeschwindigkeit wurde durch eine Rotation des Zentrifugalchromatogramms erreicht. Schwierigkeiten machten nur die Gemische Praseodym/ Neodym und Samarium/Yttrium.

2.2.4 Elektrophoretische Verfahren

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigen sich mit der Papier= elektrophorese der Seltenen Erden. Nur die leichtesten Seltenen Erden mit Ausnahme des Gemisches Praseodym/Neodym konnten getrennt werden. Die Trennzeit betrug im einfachsten Falle 2 Stunden (42-44). Erst durch die von Schumacher (45-52) eingeführte elektrophoretische Ionenfokussierung war eine Möglichkeit gegeben, die bei der Uranspaltung entstehenden Nuklide der Seltenen Erden in wenigen Minuten zu trennen.

2.3 Die Methode der elektrophoretischen Ionenfokussierung

2.3.1 Theorie der elektrophoretischen Ionenfokussierung

Die Methode der elektrophoretischen Ionenfokussierung beruht auf einer Kombination der Elektrophorese mit dem Gegenstrom= prinzip. Das Trenngut wird als verdünnte Lösung auf einen Filterpapierstreifen aufgebracht (Abb. 1a). Die Trenngemisch= zone wird auf der einen Seite von einer Komplexbildnerlösung, auf der anderen Seite von einer Komplexzerstörerlösung flan= kiert. Geeignete Komplexbildner sind Alkali- oder Ammonium= salze komplexbildender Anionen, z.B. Äthylendiamintetraessig= säure oder Citronensäure; geeignete Komplexzerstörer sind starke Säuren. Legt man nun ein elektrisches Feld derart an, daß die Komplexbildnerseite Kathode und die Komplexzerstörer= seite Anode wird, dann bewegen sich die Anionen des Komplex= bildners und der Puffersubstanzen den Hydroniumionen des Komplexzerstörers entgegen. Dabei bilden sich Protonierungs= produkte des Komplexbildners, schließlich durch mehrfache Protonierung die ungeladene Komplexbildnersäure, die im elektrischen Feld nicht mehr weiterwandert. Da laufend Anionen des Komplexbildners und der Puffersubstanzen, sowie

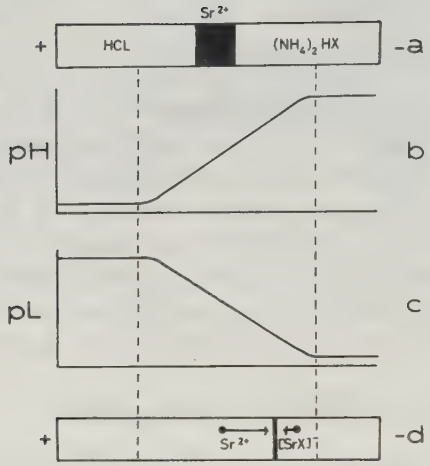


Abb. 1 Prinzip der elektrophoretischen Ionenfokussierung (am Beispiel der Fokussierung des Strontiums)

a) Streifen vor der Trennung
b) pH-Gradient auf dem Trennstreifen
c) Dem pH-Gradienten entsprechender Gradient des Komplexbildungspotentials
d) Fokussierung des Strontiumions

Hydroniumionen nachgeliefert werden, bildet sich ein stationärer pH-Gradient in Feldrichtung aus (Abb. 1b), dem ein Gradient des Komplexbildungspotentials entspricht d.h. die Konzentration an dem Komplexbildner nimmt in der Diffusionszone zur Kathode hin zu (Abb. 1c). Gleichzeitig wandern die Kationen des Trenngutes der Kathode entgegen. An einem bestimmten Ort des sich ausbildenden pH-Gradienten ist die Konzentration an dem Komplexbildneranion so groß,

daß die Kationen gerade komplex gebunden und damit um= geladen werden und zurückwandern. Vor der Trennung vor= handene komplexierte Metallionen wandern in Richtung Anode, erreichen den Ort, an dem die Säurekonzentration gerade groß genug ist, um den Komplex zu zerstören, werden umgeladen und wandern als Kationen zurück. An einem be= stimmten Ort des Gradienten sind die Ströme zur Kathode und zur Anode gerade gleichgroß. An diesem Ort wird das betreffende Metallion fokussiert (Abb. 1d). Der Fokussierungs= ort wird durch die Komplexbildungskonstante

$$K = \frac{[\text{Komplex}]}{[\text{Kation}][\text{Komplexbildneranion}]}$$

bestimmt. Je größer die Komplexbildungskonstante K ist, desto größer ist die Wasserstoffionenkonzentration, die notwendig ist, um den Komplex zu zerstören, und umso geringer ist die zur Komplexierung notwendige Komplex= bildnerkonzentration. Ionen mit großer Neigung zur Komplex= bildung werden also näher zur Anode fokussiert als andere mit kleineren Komplexbildungskonstanten. Bei der Trennung der Seltenen Erden ist deshalb eine Reihenfolge nach ihrem Ionenpotential zu erwarten.

Die Linienbreite der Trennung wird durch Diffusion und Komplexbildungskinetik bestimmt. Im ersten Grenzfall, der diffusionsbeschränkten Fokussierung, stellt sich das Gleich= gewicht (1) mit sehr großer Geschwindigkeit ein. Die Linien= breite wird dann nur durch die Diffusion bestimmt. Die Konsequenz ist, daß die Linien umso schärfer werden, je höher die angelegte Feldstärke ist, d.h. je schneller ein vom Fokussierungsort wegdiffundierendes Ion unter dem Ein= fluß des elektrischen Feldes zurückwandert. Beim zweiten Grenzfall, der geschwindigkeitsbeschränkten Fokussierung, wird der Einfluß der Diffusion vernachlässigt. Die Linien= breite ergibt sich dadurch, daß ein Kation oder Komplex=

anion nur langsam umgeladen wird und deshalb unter dem Einfluß des elektrischen Feldes eine kleine Strecke über dem Fokussierungsort hinauswandert. Die Linienbreite kann somit Aufschluß über die Kinetik der Komplexbildung liefern (Schumacher und Streiff).

2.3.2 Bisher durchgeführte Fokussierungen der Seltenen Erden

Seit 1957 wurden etwa 20 Arbeiten veröffentlicht, die sich mit der elektrophoretischen Ionenfokussierung be= fassen. Einige davon hatten die Trennung der Seltenen Erden zum Inhalt (47-56).
Schumacher und Streiff (47, 48) untersuchten als erste die Möglichkeit der Seltenerdtrennung. Es gelang ihnen, einige ausgewählte Modellgemische zu trennen. In Fortführung der Arbeiten wurden später von Friedli und Schumacher (50, 51) Bedingungen für die Trennung fast aller Seltenerdgemische angegeben. In einer Probe wurden entweder die leichten oder die schweren Seltenen Erden analysiert, da zur gleichzeitigen Analyse aller Seltenen Erden ein Trennstreifen von mindestens 16 cm Länge, eine ganz besonders sorgfältig zusammengestellte Kathodenlösung sowie eine längere Trennzeit notwendig ge= wesen wären. Die Ceriterden wurden mit Nitrilotriessigsäure als Komplexbildner getrennt, die Yttererden konnten nur mit Äthylendiamintetraacetat fraktioniert werden. Elemente in der Gegend des Gadoliniums wurden durch Äthylendiamin= tetraessigsäure nicht getrennt. Deshalb wurden zur Trennung der Yttererden bei gleichzeitiger Abtrennung der Ceriterden Gemische von Nitrilotriessigsäure mit Äthylendiamintetra= essigsäure benutzt. Es wurde die Trennung aller Seltenerd= paare mit Ausnahme der Paare Neodym/Promethium, Promethium/ Samarium, Erbium/Thulium, Thulium/Ytterbium sowie der be= sonders schwierigen Paare Yttrium/Gadolinium und Ytterbium/ Lutetium beschrieben. Die Stabilitätskonstanten der Nitrilotriessigsäure-und Äthylendiamintetraessigsäure= komplexe dieser Paare unterscheiden sich nur wenig, so daß

fraglich ist, ob die beiden Paare durch elektrophoretische Ionenfokussierung überhaupt getrennt werden können.

Friedli (51) versuchte, die Methode zur Trennung kurzlebiger Spaltprodukte anzuwenden. Eine mit Ammoniumnitrat fein ver= riebene Probe von Uranoxid (U_3O_8) wurde im Reaktor mit lang= samen Neutronen bestrahlt. Nach einer Abkling- und Transport= zeit von zwei Stunden wurden die durch Rückstoß in das Ammoniumnitrat geratenen Spaltprodukte mit Wasser heraus= gelöst, Wasser und Ammoniumnitrat abgedampft und die Probe ohne weitere Vortrennung der elektrophoretischen Ionen= fokussierung unterworfen. Friedli erhielt auf einem relativ hohen Untergrund, der von über den ganzen Trennstreifen ver= teilten Aktivitäten herrührte, einige Linien, die er als Strontium, Lanthan, Cer/Praseodym und Yttrium identifizieren konnte.

Andere Arbeitsgruppen konnten die von Schumacher und Mit= arbeitern beschriebenen Seltenerdtrennungen nur zum Teil nachvollziehen. Shvedov et al. (53) berichteten über eine nur unvollständige Trennung des Gemisches Cer/Praseodym. Kamemoto et al. (54) vermochten ein Seltenerdgemisch mit Citronensäure als Komplexbildner nur teilweise zu trennen, Maydan et al. (55) beschrieben Versuche zur Trennung eines Gemisches Cer/Praseodym/Promethium/Terbium/Thulium. Knolle (56) konnte mit den Gemischen Promethium/Thulium, Europium/Terbium, Terbium/Thulium und Strontium/Yttrium/ Terbium nur Trennungen unterschiedlicher Güte erzielen. Es erschien daher reizvoll, gerade mit dieser Methode die bei der Uranspaltung auftretenden Seltenen Erden zu trennen.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

Radioaktive Seltenerdgemische entstehen durch verschieden= artige Kernumwandlungen. Sie können zum Beispiel bei den zur Aktivierungsanalyse benutzten Austauschreaktionen ent= stehen. Bei der (n,γ)-Reaktion entstehen β^--aktive Isotope aus inaktiven Seltenen Erden.

Bei der Spaltung entstehen zwei Nuklide, die wegen ihres Neutronenüberschusses meist β^--aktiv sind. Die Ausbeute= kurve für die durch thermische Neutronen ausgelöste Spaltung des Uran-235 hat zwei Maxima, das eine bei Massenzahlen, unter denen besonders Nuklide der Lanthanide zu finden sind, das andere in der Gegend der Yttriumisotope, d.h. die Selten= erdaktivität ist ein großer Bruchteil der Gesamtaktivität der Spaltprodukte. Da die höheren Lanthanide nur mit geringer Spaltausbeute entstehen, enthält die Seltenerdfraktion des Spaltproduktgemisches vorwiegend Yttrium, Lanthan, Cer und Praseodym (Abb.2).

Bei der Spallation werden zunächst von dem energiereichen Projektil einige Nukleonen durch direkten Zusammenstoß aus dem Targetkern herausgeschossen ("Kaskadenschritt"). Der Kern wird in einem hoch angeregten Zustand hinterlassen und stabilisiert sich daraufhin unter Emission einer mehr oder weniger großen Anzahl von Teilchen, wegen des Coulombwalles vorwiegend Neutronen ("Verdampfungsschritt"). Es entstehen Nuklide mit einem Neutronendefizit, d.h. die Spallations= produkte sind meist β^+- oder K-aktiv. Grundsätzlich können bei einem Target mit höherer Ordnungszahl immer Seltene Erden entstehen; die entstehende Aktivität hängt von der Art des Targetmaterials sowie von Art und Energie des Projektils ab.

Die chemischen Probleme bei der Trennung der drei Gemische sind ähnlich. Zunächst muß die Gruppe der Seltenen Erden von anderen Elementen abgetrennt werden, danach muß eine Fraktionierung erfolgen.

Hier sollte zunächst ein Weg für die Abtrennung der Seltenerdfraktion aus dem Spaltproduktgemisch gefunden werden. Danach wurde die Auftrennung des Seltenerdge= misches anhand eines Modellgemisches studiert. Schließ= lich wurde die Trennmethode auf die aus Spaltprodukten erhaltene Seltenerdfraktion angewandt. Die isolierten Seltenen Erden wurden hinsichtlich ihrer radiochemischen Reinheit untersucht.

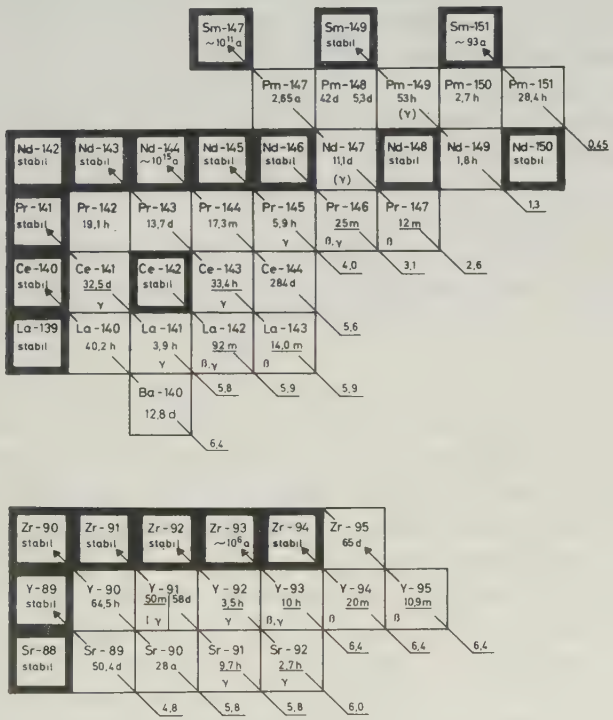


Abb.2 **Ausschnitt der Nuklidkarte** (57)

Stabile und langlebige Nuklide sind schwarz umrandet. Am unteren Ende der Isobarenlinien (schräge Pfeile) sind die Spaltausbeuten ein= getragen.

Die Symbole β und γ geben an, daß in dieser Arbeit der Abfall der Betaaktivität bzw. das Gammaspektrum gemessen wurde. Von den Nukliden mit unterstrichenen Halbwertszeiten wurden diese bestimmt.

3.1 Die Vortrennung des Spaltproduktgemisches

3.1.1 Experimentelle Details

Chemikalien und Geräte

Mit Ausnahme des Tributylphosphats wurden analysenreine Reagenzien benutzt.
Tributylphosphat (rein) wurde durch Ausschütteln mit 2-molarer Sodalösung von Hydrolyseprodukten gereinigt und danach mit 0,2m Salpetersäure ins Gleichgewicht gebracht.
Die verwendeten Ionenaustauscher waren analysenrein und hatten eine Korngröße von 100-200 mesh.
Die Austauschersäule hatte folgende Abmessungen: Durchmesser 7 mm, Länge 50 mm. Die Tropfgeschwindigkeit betrug 1 Tropfen pro Sekunde.
Anionenaustauscher wurden mit konzentrierter Salzsäure be= handelt, bis das Eluat farblos war.
Zur Ruthendestillation und zum Eindampfen kleiner Lösungs= mengen fand ein kurzes Reagenzglas aus Quarz (Durchmesser 16 mm, Länge 50 mm) Verwendung.

Messung

Die Aktivitätsbestimmung erfolgte teils manuell mit einem 1 3/4"x2"-Bohrlochkristall (Szintillationszähler FH 451, Friesecke und Hoepfner) und einem nur für integrale Messungen geeigneten Zählgerät (FH 49) im Zeitvorwahlbetrieb, teils automatisch mit einem Reagenzglasprobenwechsler mit 1 3/4"x2" Bohrlochdetektor (Baird Atomic Iso/Matic 707 Well Sample Changer mit Harshaw Integral Line Detektor) durch Messung in einem eingestellten Energiekanal. Oft wurde die Aktivität direkt in Prozenten der Anfangsaktivität gemessen. Dazu wurde zunächst die Probe im Impulsvorwahlbetrieb gemessen (10 000 Impulse), deren Aktivität zu 100% eingesetzt wurde. Die Elektronik schaltete den Zählkanal nicht bei Erreichen der eingestellten Impulszahl, sondern erst mit dem nächsten Zeit= impuls ab. Der Nulleffekt wurde die gleiche Zeit gemessen und von der Bruttozählrate subtrahiert. Dann wurde die zur

Messung von genau 10 000 Impulsen (Nettozählrate) be= nötigte Zeit berechnet und als Meßzeit vorgegeben. Der für diese Meßzeit gültige Nulleffekt wurde in das Sub= traktionswerk eingegeben. Nun wurden alle Proben mit dieser Einstellung gemessen. Die ausgedruckte Impuls= zahl gab direkt den Prozentanteil an (1 Impuls = 0,01%).

Herstellung der Bestrahlungsproben

Feingemörsertes Uranylnitrat-hexahydrat (0.1 , 0.5 oder 1.0 g) wurde in eine Quarzampulle eingeschmolzen, in eine Polyäthylenumhüllung eingeschweißt und in einer Bestrahlungs= kapsel aus Aluminium am Forschungsreaktor Frankfurt bei einem Fluß von $3x10^{11}$ Neutronen/cm^2.s eine Stunde aktiviert. Dabei fanden $2x10^{12}$ Spaltungen pro Gramm Uranylnitrat-hexahydrat statt. Direkt nach der Aktivierung war die Aktivität der Umhüllung so groß, daß die Probe 30 Minuten im Reaktorbeton abklingen mußte. Danach wurde die Probe nach Marburg gefahren und aufgearbeitet. Für den Transport wurden etwa zwei Stunden benötigt.

Einige Aktivierungen wurden im radiochemischen Labor des Instituts für Kernphysik der Universität Frankfurt aufge= arbeitet. Die Uranylnitratproben (1 g) wurden 2 Minuten bei dem Maximalfluß von $3,7x10^{11}$ Neutronen/cm^2.s in einer Polyäthylen-Bestrahlungskapsel aktiviert. Nach einer Ab= klingzeit von einer Minute wurden die Proben in das radio= chemische Labor getragen. Die Trennung konnte 5 Minuten nach Bestrahlungsende beginnen.

3.1.2 Fällung und Mitfällung

Da Fällungsverfahren die gebräuchlichste Art der Abtrennung einzelner Elemente aus einem Gemisch darstellen, sollten die Seltenen Erden durch Mitfällung aus einem Spaltprodukt= gemisch abgetrennt werden.
Zunächst wurde die Mitfällung an Lanthanoxalat studiert.

Trägerfreies Cer-144, Indikator für die gesamte Gruppe der Seltenen Erden, wurde an Lanthanoxalat vollständig mitgefällt. Aus saurer Lösung fiel der Oxalatniederschlag mitunter erst mit einiger Verzögerung. Für die Fällung aus 1m Salpetersäure lag der günstigste Konzentrations= bereich zwischen 0,5 und 1mg/ml.

Auch durch vorgefälltes Lanthanoxalat wurde das Indikator-Cer vollständig adsorbiert, wenn der Oxalatniederschlag sofort nach der Fällung mit der Cerlösung in Verbindung gebracht wurde. Eine vollständige Abtrennung wurde so schon mit Trägermengen von 0,1mg Lanthan erreicht.

Ebenso konnte Cer an vorgefälltem Calciumoxalat vollständig adsorbiert werden, wenn der Oxalatniederschlag innerhalb von 30 Sekunden nach der Fällung mit der Cerlösung in Berührung gebracht wurde, während später die Adsorption nur unvollständig war.

Durch die Fällung wurden größere Trägermengen eingeschleppt. Für die Abtrennung und Auflösung des Niederschlags wurde mehr Zeit als für andere Trennoperationen benötigt. Da außerdem andere Trennmethoden, z.B. Solventextraktion und Ionenaustausch, meist bessere Trennfaktoren aufweisen, wurde von einer Mitfällung als erstem Schritt der Trennung Abstand genommen.

3.1.3 Solventextraktion

Extraktion mit Äther und Methylisobutylketon

Beim Aufnehmen des festen Uranylnitrat-hexahydrats mit Äther bilden sich zwei nicht mischbare Schichten aus. Die wässrige, bestehend aus dem Kristallwasser, enthält einen Teil der Spaltprodukte, während der größte Teil des Urans in der Ätherphase gelöst ist. Es wurde versucht, die Haupt= menge des Urans durch Aufnehmen des Uranylnitrat-hexahydrats mit Äther abzutrennen. Äther löst allerdings beträchtliche

Mengen Wasser. Außerdem steigt der Wassergehalt der organischen Phase, wie Katzin und Sullivan (59), so= wie McKay und Mathieson (60) zeigten, mit der Uranyl= nitratkonzentration in der organischen Phase nach

$$M_w = M_w^o + h \cdot M_u$$

M_w = Wassergehalt der organischen Phase, in Mol/l

M_w^o = Löslichkeit des Wassers im organischen Lösungsmittel, in Mol/l

M_u = Uranylnitratkonzentration in der organischen Phase, in Mol/l

h = Konstante

Die Konstante h gibt die durchschnittliche Hydratation eines Uranylnitratmoleküls in der organischen Phase an. Für viele Lösungsmittel, u.a. für Äther, ist h etwa gleich 4. Zur Bildung der wässrigen Phase stand also nur noch ein Teil der Kristallwassermenge zur Verfügung. Die Hauptmenge des Wassers ging in die organische Phase und löste dort einen Teil der Spaltprodukte, der für die weitere Trennung verloren war. Eine Extraktion aus einer größeren Wassermenge, bei der nach Furman, Mundy und Morrison (58) durch Aussalzen mit anorganischen Nitraten Verteilungskoeffizienten bis 300 erreicht werden können, hat gegenüber anderen Trennungen entscheidende Nachteile: Außer Uran werden nur noch die elementaren Halogene aus dem Spaltproduktgemisch entfernt. Das Trenngut fällt außerdem in stark nitrathaltiger Lösung an. Da mit Tri= butylphosphat ein geeigneteres Lösungsmittel gefunden wurde, wurden mit Äther nur einige Vorversuche durchge= führt, die im wesentlichen die Literaturangaben qualitativ bestätigten. Aus dem gleichen Grund wurden analoge Ver= suche mit Methylisobutylketon nicht weitergeführt.

Extraktion mit Tributylphosphat

Nach Literaturangaben (8) sollte Tributylphosphat aus schwach salpetersaurer Lösung bei gleichzeitigem Aus= salzen durch hohe Nitratkonzentrationen neben den Seltenen Erden die Actinide, also auch Uran und Neptunium, die elementaren Halogene und Molybdän extrahieren. Nach Re= extraktion mit Wasser sollten die Seltenen Erden von einer ganzen Reihe störender Fremdelemente abgetrennt sein.

Zunächst wurde die Extraktion der Seltenen Erden aus einer salpetersauren Aluminiumnitratlösung studiert. Da Ruthen in wässriger Lösung in einer Reihe von Formen, darunter einigen stabilen, nur langsam Ruthen austauschenden Komplexverbindungen, vorliegen kann, und Uran die Haupt= trägermenge im Uran/Spaltproduktgemisch bildet, wurden die beiden Elemente in die Untersuchungen einbezogen.

Die Versuche wurden mit Cer-144 durchgeführt. Die Lösung enthielt zur Vermeidung der Adsorption an Glaswänden usw. 5µg Cer/ml als Träger.

Nach Zusammengeben und Durchschütteln wurden die beiden Phasen über ein angefeuchtetes Faltenfilter getrennt. Aus beiden Fraktionen wurden Aliquote in Reagenzgläser ab= pipettiert und deren Aktivität gemessen.

Es zeigte sich, daß Cer zu über 90% in die organische Phase überging. Nach einmaliger Reextraktion wurden etwa 50% der Ausgangsaktivität in der wässrigen Phase wieder= gefunden. Mit zweimaliger Reextraktion könnte der größte Teil der Seltenerdaktivität zurückgewonnen werden. Das Extraktionsgleichgewicht stellte sich schon nach kurzer Schüttelzeit ein, zehn Sekunden erwiesen sich als aus= reichend (Tab.1).

Während Uran zum überwiegenden Teil von den Seltenen Erden abgetrennt wurde, konnte nur ein Teil des Ruthens durch die Tributylphosphatextraktion abgetrennt werden.

Tabelle 1 Verhalten des Cers bei der Tributylphosphat=extraktion aus einer Aluminiumnitratlösung (zum Vergleich Extraktionswerte von Uranyl=nitrat und Ruthen)

Extraktionsbedingungen:

5 ml Tributylphosphat (gereinigt)
5 ml 2,4 m Aluminiumnitrat
0,2 m Salpetersäure
trägerfreies Cer-144 bzw.
1 g Uranylnitrat-hexahydrat bzw.
Ruthen-106

Reextraktion mit 5 ml Wasser

Trennung	Schüttelzeit (Sekunden)	Spezif.Aktivität (Imp./min je ml) der wässr.Phase	Organ.Phase
Extraktion	10	2 299	13 728
	20	1 699	14 697
	30	2 423	13 612
	60	1 858	13 710
Reextraktion	10	7 159	
	20	8 181	
	60	8 319	
Uranylnitrat			
Extraktion	10	farblos	stark gelb
Reextraktion		farblos	stark gelb
Ruthen			
Extraktion	10	1 451	3 209
Reextraktion		1 378	1 354

Eine Extraktion aus stark ammoniumnitrathaltiger Lösung erwies sich als günstiger, da infolge höherer Nitrat= konzentration der Extraktionskoeffizient höher lag. Außerdem war die Lösung weniger viskos und konnte des= halb leichter von der organischen Phase abgetrennt werden. Nach einer Extraktionszeit von zehn Sekunden war das Cer praktisch vollständig in die organische Phase übergegangen. Durch eine einmalige Reextraktion wurde das Cer zu über 90% zurückgewonnen (Tab. 2).

Tabelle 2 Verhalten des Cers bei der Extraktion mit Tributylphosphat aus einer Ammoniumnitratlösung
Extraktionsbedingungen:
5 ml Tributylphosphat (gereinigt)
5 ml 10 m Ammoniumnitratlösung,
0,2 m an Salpetersäure
trägerfreies Cer-144
Reextraktion mit 5 ml Wasser

Trennung	Schüttelzeit (Sekunden)	Spezif.Aktivität (Imp./min je 2 ml) der wässr.Phase	der organ.Phase
Extraktion	10	217	11 173
		220	11 274
	20	205	10 671
		208	10 618
	30	209	11 718
		211	11 535
	60	210	11 274
		214	11 396
Reextraktion	10	10 097	754
		10 077	744
	20	10 428	765
		10 447	768
	60	10 189	405
		10 123	407

3.1.4 Ionenaustausch

Abtrennung durch Kationenaustausch

Nach Diamond, Street und Seaborg (21) sollten die Seltenen Erden an Kationenaustauschern durch Elution mit Salzsäure von Neptunium und Uran sowie allen an Kationenaustauschern nicht adsorbierbaren Elementen abgetrennt werden können.

Es wurde versucht, die unterschiedliche Elutionsgeschwindig= keit zur Trennung auszunutzen.

Zunächst sollte die Eignung verschiedener Kationenaus= tauscher geprüft werden. Die Austauscher (500 mg) wurden im batch-Verfahren mit einer radioaktiven Cerlösung (2 ml) versetzt. Nach einer Minute wurde die Suspension abgesaugt. Die Aktivitäten von Harz und Lösung wurden im Bohrloch= kristall gemessen. Danach wurde der Austauscher mit Salz= säure versetzt. Nach einer weiteren Minute wurde wieder abgesaugt und die Aktivität von Harz und Lösung bestimmt (Tab.3). Bei der Aktivitätsbestimmung spielten Geometrie und Adsorption durch Glaswand, Lösung und Harz eine große Rolle, so daß auf Grund der dadurch ungenauen Aktivitäts= messungen nur relative Angaben möglich sind. Es erwies sich, daß Austauscher mit einem hohen Vernetzungsgrad (Dowex-50 X 8 oder Dowex-50 W X 12) für die Abtrennung besser geeignet waren, da die Seltenen Erden leichter eluiert werden konnten. Die weiteren Versuche wurden mit Dowex-50 X 8 durchgeführt. Anhand weiterer Vorversuche wurde festgestellt, daß Harz= mengen von 50 mg zur Adsorption des fast trägerfreien Cers genügten und daß das Adsorptionsgleichgewicht schon nach 10 Sekunden erreicht war.

Als nächstes wurde das Harz mit Cer beladen und mit Salz= säure verschiedener Konzentration versetzt. Die Aktivität von Harz und Lösung wurde bestimmt (Tab.4). Wie nach den Ergebnissen von Diamond, Street und Seaborg zu erwarten war, wurde durch 6m Salzsäure ein größerer Anteil als bei anderen Salzsäurekonzentrationen eluiert.

Tabelle 3 Adsorption und Elution von dreiwertigem Cer an verschiedenen Kationenaustauschern

Harz	Adsorption Aktivität (%) des Harzes	Adsorption Aktivität (%) der Lösung	Elution Aktivität (%) des Eluats	Elution Aktivität (%) des Harzes
Dowex 50 X 2	94,8	4,1	21,5	63,5
Dowex 50 X 4	93,6	2,3	26,6	56,4
	99,3	2,8	30,8	58,3
Dowex 50 X 8	102,5	0,6	45,5	24,8
	99,0	0,6	44,0	25,8
Dowex 50 X 12	92,4	5,4	45,3	18,8
	99,2	3,7	52,8	24,3

Tabelle 4 Elution des dreiwertigen Cers durch verschiedene Eluentien

Eluens	Eluierter Anteil %	Nicht eluierter Anteil %
1 m Salzsäure	2,32	91,4
	2,9	94,5
2 m Salzsäure	17,3	76,0
	18,8	75,2
6 m Salzsäure	32,2	46,7
konz.Salzsäure	15,9	79,0
	10,9	76,5
Für die Ionenfok. benutzte Kathoden= lösung (NTA)	8,8	75,0

Bei der Wiederholung der Versuche an Säulen zeigte sich, daß die Elution zu langsam und schleppend erfolgte. Die Elutionsversuche wurden analog zu den batch-Versuchen durchgeführt. Die Tropfgeschwindigkeit wurde auf etwa 1 Tropfen pro Sekunde eingestellt. Die Säulenversuche ergaben wegen der stark unterschiedlichen Geometrie bei der Messung der Säulenaktivität noch größere Unterschiede in den Resultaten.

Ein etwa zwei Tage altes Spaltproduktgemisch wurde an einer etwa 5 cm langen Säule Dowex-50 X 8 adsorbiert. Nach Elution mit 6 molarer Salzsäure wurde in jedem Eluat Neptunium in größeren Aktivitäten nachgewiesen. Eine Trennung durch die beschriebene unterschiedliche Elutionsgeschwindigkeit war nicht möglich. Deshalb wurden die Versuche nicht weitergeführt.

Abtrennung durch Anionenaustausch

Da eine Anzahl von Spaltprodukten in salzsaurer Lösung anionische Komplexe bildet, sollten diese durch Anionenaustausch von den Seltenen Erden abgetrennt werden können. In Tabelle 5 sind die Logarithmen der Verteilungskoeffizienten für die Adsorption zusammengestellt. Es sollte danach möglich sein, Zirkon, Niob, Zinn(II), Antimon(V), Tellur, Uran und Neptunium vollständig aus dem Spaltproduktgemisch zu entfernen.

Die Versuche wurden mit einem einige Tage alten Spaltproduktgemisch im Säulenverfahren durchgeführt. 0,1 ml des Spaltproduktgemisches wurden mit 1 ml konzentrierter Salzsäure verdünnt und über eine mit Dowex-1 gefüllte Säule gegeben. Mit konzentrierter Salzsäure wurde nun eluiert. Die Seltenen Erden waren in den ersten 10 ml des Eluats enthalten. Neptunium wurde in keiner Fraktion gefunden. Durch größere Salzsäurevolumina wurde ein Teil des Molybdäns mit eluiert. Trotzdem war die Trennung zufriedenstellend.

8 molare Salpetersäure erwies sich als Eluens unbrauchbar, da in jeder Fraktion Neptunium gefunden wurde.

Tabelle 5 Adsorption einiger Spaltprodukte an Dowex-1

Element	Logarithmus des Verteilungskoeffizienten (nach 22 und 23) bei Adsorption aus	
	6 m HCl	12 m HCl
Alkalimetalle	nicht ads.	nicht ads.
Erdalkalimetalle	nicht ads.	nicht ads.
Seltene Erden	nicht ads.	nicht ads.
Zirkon	0	3
Niob	1	4
Molybdän	2	2
Technetium	2,5	2
Ruthen-(IV)	2	1
Rhodium-(IV)	stark ads.	stark ads
Palladium	2	1
Silber	0,5	-
Cadmium	2,5	1
Indium	1	0,5
Zinn-(II)	4	3
Zinn-(IV)	2	1
Arsen-(III)	1	1
Arsen-(V)	0	0
Antimon-(III)	2	1
Antimon-(V)	4	5
Selen-(IV)	0	über 2
Tellur-(IV)	stark ads.	stark ads.
Bromid	0	0
Jodid	1	0
Uran-(VI)	2,5	3
Neptunium-(VI)	1	3,3

3.1.5 Zusammenstellung des Trennungsganges

Im ersten Schritt des Trennungsganges sollte unter allen Umständen die Hauptmenge des Urans abgetrennt werden. Des= halb wurde die Probe zunächst in einer salpetersauren Ammoniumnitratlösung gelöst und mit Tributylphosphat extrahiert. Nach Reextraktion in Wasser waren Uran, Halogene, Alkali- und Erdalkalimetalle abgetrennt (Tab.6). Da Ruthen in wässriger Lösung in verschiedenen Formen vorliegen und deshalb in Trennungsgängen an mehreren verschiedenen Stellen auftreten kann, sollte es durch eine spezifische Reaktion abgetrennt werden. Es boten sich die Reduktion zum metallischen Zustand und die Abdestillation als Ruthentetroxid RuO_4 an. Die Destillation erforderte einen geringeren Zeitbedarf, mußte jedoch aus einem kleinen Lösungsvolumen erfolgen. Die Spaltprodukte wurden deshalb vorher durch eine Mitfällung an Eisen(III)-hydroxid konzentriert. Der Niederschlag wurde in konzentrierter Perchlorsäure gelöst und danach das Ruthen abdestilliert.
Als letzter Schritt sollte eine Ionenaustauschtrennung an= geschlossen werden. Die nach der Ruthendestillation zurück= bleibende konzentriert perchlorsaure Lösung wurde verdünnt, das Trenngut wurde durch zweimalige Eisen(III)-hydroxid= fällung und anschließende Auflösung des Niederschlags in konzentrierter Salzsäure in die für die Anionenaustauschtrennung geeignete Form gebracht und über eine mit Dowex-1 X 8 gefüllte Austauschersäule getrennt. Nicht vollständig war die Abtrennung von Molybdän, dessen letzte Reste jedoch durch die elektro= phoretische Ionenfokussierung abgetrennt wurden.

Tabelle 6 Abtrennung störender Kontaminationen von den Seltenen Erden

	Extraktion	Mitfällung	Destillation	Ionenaus= tausch
Alkalimetalle	xx	x	0	0
Erdalkalimetalle	xx	0	0	0
Zirkon	0	0	0	xx
Niob	x	0	0	xx
Molybdän-VI	x	x	0	x
Technetium-VII	x	x	0	x
Ruthen-IV	x	0	xx	x
Rhodium-IV	x		0	xx
Zinn-II	x	0	0	xx
Zinn-IV	x	0	0	x
Antimon-III	xx		0	x
Antimon-V	xx		0	x
Tellur-IV	x			xx
Bromid	xx	x	xx	0
Jod (elementar)	xx		xx	x
Jodid	xx	x	xx	x
Uran-VI	xx			xx
Neptunium-VI	x			xx

xx vollständig oder zum weitaus größten Teil abgetrennt
x zum Teil abgetrennt
0 nicht abgetrennt

Vortrennungsgang

(1) Die Quarzampulle wurde aus Bestrahlungskapsel und Polyäthylenbeutel entnommen und zwischen Polyäthylen-Schutzfolien vorsichtig zerschlagen, das bestrahlte Uranylnitrat mit 20 ml salpetersaurer Ammoniumnitrat=lösung (10 m NH_4NO_3 in 0.2 m HNO_3) in ein Becherglas ge=spült und gelöst. Die Lösung wurde von den Quarzglas=splittern in einen Scheidetrichter abdekantiert.

(2) Nach Zugabe von 10 ml Tributylphosphat wurde intensiv 20 Sekunden durchgeschüttelt und die wässrige Phase über ein mit salpetersaurer Ammoniumnitratlösung angefeuchtetes Faltenfilter abgetrennt. Die organische Lösung wurde mit 10 ml salpetersaurer Ammoniumnitratlösung gewaschen.

(3) Die organische Phase wurde zweimal mit 10 ml Wasser extrahiert, die wässrigen Fraktionen wurden vereinigt.

(4) Mit 2 Tropfen Eisen(III)-chloridlösung (10 mg/ml Fe als $FeCl_3$ in 2n HCl) und 1 ml konzentriertem Ammoniak wurde Eisen(III)-hydroxid gefällt. Der Niederschlag wurde ab=zentrifugiert und nach Abdekantieren der überstehenden Lösung in 1 ml konzentrierter Perchlorsäure gelöst.

(5) Nach Zugabe von 2 Tropfen Ruthenchloridlösung (10 mg/ml Ruthen als $RuCl_3 \cdot H_2O$ in 2n HCl) wurde die Lösung in einem Quarzreagenzglas erhitzt, bis dicke Nebelschwaden auftraten.

(6) Nach Verdünnung mit 10 ml Wasser wurde mit konzentriertem Ammoniak Eisen(III)-hydroxid gefällt. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und in 3 Tropfen konzentrierter Salz=säure gelöst. Die Lösung wurde mit 10 ml Wasser verdünnt und erneut mit konzentriertem Ammoniak versetzt. Der Eisen=hydroxid-Niederschlag wurde abzentrifugiert und in 1 ml konzentrierter Salzsäure gelöst.

(7) Die salzsaure Lösung wurde über eine mit Chlorid be=ladene Anionenaustauschersäule gegeben. Mit 20 ml konzentrierter Salzsäure wurden die Seltenen Erden eluiert.

(8) Das Eluat wurde in einer Porzellanschale zur Trockene gedampft. Der Rückstand wurde mit 2 ml konzentrierter Salpetersäure in ein Quarzreagenzglas übergespült und darin zur Zerstörung der Ammoniumsalze über offener Flamme bis zur Trockene eingedampft.

Fraktionierung der Seltenen Erden

Der Eindampfrückstand der Vortrennung wurde mit 2 Tropfen der Kathodenlösung für die elektrophoretische Ionen= fokussierung aufgenommen, mit einer Glaskapillare auf einen Trennstreifen aufgetragen und weiter wie später beschrieben verarbeitet.

Änderungen im Vortrennungsgang

Bei einigen Versuchen wurde auf Extraktion und Ruthen= destillation verzichtet. Die Vortrennung bestand dann nur aus Mitfällung an Eisen(III)-hydroxid und Anionen= austausch.

3.2 Trennung eines Modellgemisches

3.2.1 Experimentelle Details

Das Modellgemisch

Die ersten Vorversuche wurden mit einem Strontium-Yttrium-Gemisch durchgeführt. Strontium und Yttrium wurden gewählt, da sie bei der Trennung den Bereich der bei der Uranspaltung entstehenden Seltenen Erden eingrenzen. Die Bildungskonstanten der Strontium-Komplexon-Komplexe sind kleiner als die der Lanthankomplexe, und alle bei der Spaltung in größeren Aus= beuten entstehenden Lanthanide haben kleinere Komplex= bildungskonstanten als Yttrium. Die Strontium-90-Lösung im Gleichgewicht mit ihrem Tochterprodukt Yttrium-90 (trägerfrei

aus Spaltprodukten isoliert, bezogen vom Radiochemical Centre, Amersham, England) wurde auf eine spezifische Aktivität von etwa 30 µCi/ml Lösung verdünnt. Von dieser Lösung wurden 2-20 µl je Trennung benutzt. Da das Tochter= nuklid langlebig ist, waren auch bei einer einige Stunden nach der Trennung durchgeführten Auswertung der Trenn= streifen beide Nuklide durch ihre Strahlung zu identifizieren.

Für den Hauptteil der Vorversuche diente ein Gemisch aus Strontium, Yttrium, Cer, Praseodym und Promethium als Modell des Spaltproduktegemisches (Tabelle 1). Alle Nuklide waren trägerfrei vom Radiochemical Centre, Amersham, be= zogen. Die spezifische Aktivität lag nach Verdünnung in der Größenordnung von 30 µCi/ml für jedes Nuklid. Bei einigen Versuchen wurde dem Gemisch Lutetium-177 (durch einstündige Aktivierung im Forschungsreaktor Frankfurt aus Lu_2O_3 erhalten, spezifische Aktivität 70 µCi/mg Lu nach einwöchiger Abklingdauer) zugesetzt.

Tabelle 7 Das Modellgemisch

Nuklid	Halbwertszeit	max.Beta= energie(MeV)	genetische Be= ziehung
Cer-144	284 Tage	0,32	Mutter von Pr-144
Pr-144	17,3 Minuten	2,98	Tochter von Ce-144
Pm-147	2,65 Jahre	0,23	
Sr-90	28 Jahre	0,54	Mutter von Y-90
Y-90	64,5 Stunden	2,27	Tochter von Sr-90
(Lu-177	6,8 Tage	0,50)	

Chemikalien

Die benutzten Laborchemikalien waren, soweit erhältlich, analysenrein. Es wurden folgende Komplexbildner verwendet:

Oxalsäure p.a.
Natriumcarbonat p.a.
Camphersäure rein Fluka
Milchsäure rein
Citronensäure rein
Weinsäure p.a.
α-Hydroxy-isobuttersäure (HIB) rein Fluka
Iminodiessigsäure (IDA) rein Geigy
N-Methyliminodiessigsäure (MIDA) rein Fluka
Nitrilotriessigsäure (NTA) p.a. Merck
Uramildiessigsäure-monohydrat (UDA) selbst hergestellt
Äthylendiamintriessigsäure (EDTriA) p.a. Fluka
Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) p.a. Merck
Diäthylentriaminpentaessigsäure (DTPA) p.a. Fluka
Natrium-N-hydroxyäthyl-äthylendiamintriacetat (HEDTA) p.a.Flu
trans-1,2-Diamino-cyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäure (DCTA) p.a. Fluka.

Die Herstellung der Uramildiessigsäure erfolgte nach einer Vorschrift von Schwarzenbach, Kampitsch und Steiner (61):

Uramil (14,3 g ; 0,1 Mol) wurden in 5 normaler Natronlauge (20 ml) gelöst. Nach Zugabe einer mit 5 normaler Natronlauge (60 ml) neutralisierten Lösung von 30 g Chloressigsäure (0,3 Mol) wurde zum Sieden erwärmt. In kleinen Portionen wurden 5 normale Natronlauge (40 ml) innerhalb einer halben Stunde eingetragen. Die Lösung wurde 10 Minuten gekocht, danach in einem Eis-Kochsalz-Bad gekühlt und mit konzentrierter Salzsäure (30 ml) angesäuert. Der entstehende Kristallbrei, das Monohydrat der Uramildiessigsäure, wurde dreimal aus Wasser umkristallisiert.

Beschreibung der Apparatur

Der Aufbau der Trennapparatur ist in Abb.3-5 dargestellt. Zwei Glaströge 2 und 3 (50x30x20mm) dienen zur Aufnahme der Elektrodenraumlösungen. Sie sind zusammen mit einem größeren Glastrog 4 (200x53x40mm) in einer Trovidurwanne 1 (230x120x70mm) untergebracht. Die Glaswanne 4 nimmt Kühlbad und Trennbügel 9 auf.

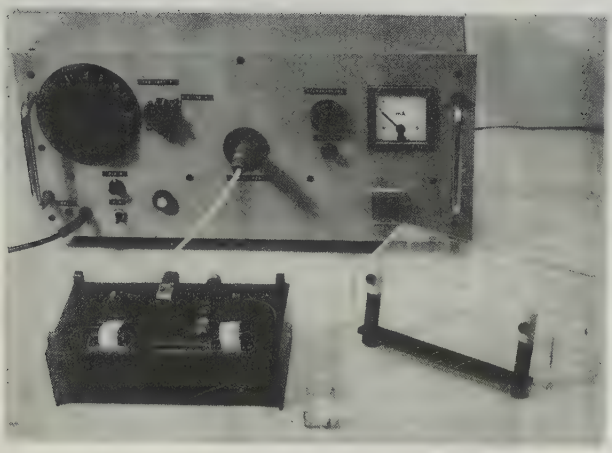


Abb.3 Trennapparatur

Vor dem Netzgerät steht die Trovidurwanne 1, darin sichtbar sind die Glaswanne 4 mit den Filterkarton=brücken 8 und den Glasklötzen 7. Die Glaswannen 2 sind durch Trovidurdeckel (mit den Elektroden 7) abgedeckt. Rechts neben der Trennapparatur steht der Trennbügel 9 mit eingespanntem Trennstreifen 10, dahinter die Abdeckhaube.

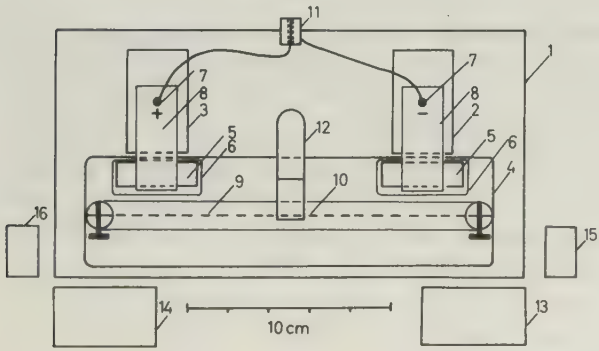


Abb.4 Details der Trennapparatur
(Erklärungen s. Text)

Aus einem Gleichspannungsnetzgerät (Abb.5) wird die Betriebsspannung über eine Buchse 12 zwei Kohleelektroden 7 (4 mm Ø) zugeführt. Die Elektroden werden durch eine Trovidurabdeckung in den Glaswannen 2 und 3 gehalten.

Der Trennbügel 9 besteht aus zwei etwa 4 cm hoch geschlitzten Teflonstäben (14 mm Ø), die durch einen Trovidurstab parallel zueinander montiert sind. Die Schlitze sind durch Schrauben zusammenzuklemmen.

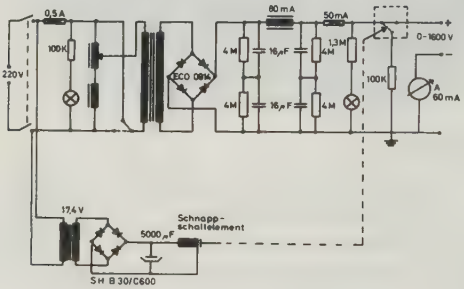


Abb.5 Schaltung des Gleichstromnetzgerätes

Das Netzgerät enthält einen 1200 Volt-Transformator, dem ein Stelltransformator (Philips) 0-110-220 Volt vorgeschaltet ist. Die Hochspannung wird mit einer Brückenschaltung gleichgerichtet und einer LC-Sieb= kette geglättet. Durch das Abschalten des Gerätes wird ein Schnappschaltelement (Schaltbau) betätigt, so daß die Kondensatoren innerhalb weniger Sekunden über einen 100 kOhm-Widerstand entladen werden und die Elektroden spannungsfrei sind. Die Welligkeit der Hochspannung beträgt weniger als 0,6 Volt Spitze-Spitze bei 1000 Volt.

Durchführung der Trennung

Vor Beginn der Trennung wurden die Glaswannen 2 und 3 mit den entsprechenden Elektrodenraumlösungen gefüllt. Wenn nicht anders beschrieben, wurden folgende Lösungen benutzt:

Anodenraum	:	0,1m Salzsäure	
Kathodenraum	:	Lösung 1	0,1m Nitrilotriessigsäure 0,15m Natriumacetat 0,15m Trichloressigsäure Ammoniak bis pH 7
		Lösung 2	0,1m Uramildiessigsäure 0,15m Natriumacetat 0,15m Trichloressigsäure Ammoniak bis pH 7
		Beide Kathodenlösungen ergaben gleich gute Trennungen.	
Trennraum	:	Kühlflüssigkeit Tetrachlorkohlenstoff	

Zwei Filterkartonstreifen 8 (Schleicher und Schüll 2727, 2 x 10 cm) wurden mit der entsprechenden Elektroden= raumlösung befeuchtet und über die Ränder der Glasträge 2 und 4 bzw. 3 und 4, sowie je einem Glasklotz 5 in den Trennraum 4 geführt. Je eine Trovidurklammer 6 spannte die Filterkartonstreifen an den Glasklötzen 5 fest. Die Glaswannen 2 und 3 wurden durch von oben aufgesetzte Ab= deckungen abgeschlossen, die gleichzeitig als Halterungen für die Elektroden dienten. In den Trennbügel 9 wurde ein Filterpapierstreifen 10 (Schleicher und Schüll 2040a bzw. Macherey und Nagel 260, 17 x 1 cm) eingelegt und festge= schraubt. Der spätere Auftragungsort für das Trenngemisch wurde durch einen vertikalen Bleistiftstrich in der Mitte des Streifens markiert. Durch entsprechend angefeuchtete Filterkartontampons 15 und 16 wurde die linke Hälfte des Streifens bis etwa 1 cm vor der Markierung mit der Anoden= lösung, die rechte Seite ebenso mit der Kathodenlösung be= feuchtet. Mit einer Lambda-Pipette bzw. einer Glaskapillare

wurde das Trenngut an der Markierung in Form eines 3-20 mm breiten Bandes quer zur Streifenrichtung aufgetragen. Der Streifen wurde durch die beiden Tampons 15 und 16 nachbefeuchtet, so daß die beiden Elektrodenraumlösungen an der Markierung ineinander diffundierten. Eine gleichmäßige Befeuchtung ist für den Erfolg der Trennung wesentlich. Ist der Streifen zu naß, dann stellen sich Strömungsunterschiede ein, ebenso bei ungleichmäßiger Benetzung. Die Folge sind Trennzonen, die auf dem Trennstreifen schräg verlaufen. Bei zu schwacher Befeuchtung besteht die Gefahr des Durchbrennens, d.h. die Trennung mißlingt völlig.

Der Trennbügel wurde nun in die Halterung 12 eingesetzt. Durch Andrücken mit einem Glasstab wurde zwischen den Filterkartonbrücken 8 und dem Trennstreifen 10 Kontakt hergestellt. Nach Aufsetzen der Plexiglashaube wurde das Netzgerät eingeschaltet und die Spannung von Null bis auf 1000 Volt hochgeregelt. Der Strom soll nach Möglichkeit 25 Milliampere nicht übersteigen, da sonst die Gefahr des Durchbrennens besteht. Nach Ablauf der Trennzeit (3 bis 5 Minuten) wurde das Netzgerät abgeschaltet, nach weiteren 10 Sekunden die Haube abgehoben und der Trennbügel entnommen. Der Papierstreifen wurde mit einem Fön (Wigo Taifun) getrocknet und aus dem Trennbügel entnommen.

Sollen mehrere Trennungen hintereinander durchgeführt werden, dann muß darauf geachtet werden, daß die Temperatur des Kühlbades 30°C nicht übersteigt.

Auswertung mit dem Radiopapierchromatographen

Zur Auswertung wurde der Radiopapierchromatograph FH 452 (Frieseke & Hoepfner) benutzt. Der Trennstreifen wurde zwischen zwei Hostaphan-Schutzfolien mit konstanter Geschwindigkeit (meist 120 mm/h) an einer Blende mit einem 0,5 mm breiten Querspalt vorbeigezogen. Dadurch wurde jeweils ein diskreter, schmaler Bereich der auf dem Filter=

papier vorhandenen Aktivitätsverteilung ausgeblendet. Unmittelbar hinter dem Spalt wurde die Aktivität durch ein Geiger-Müller-Zählrohr gemessen, das an einen Zählratenmesser FH 57 mit Schreiber FH 585 angeschlossen war. Die durch den Schreiber aufgezeichnete zeitliche Aktivitätsverteilung am Ratemeter entsprach der örtlichen Aktivitätsverteilung auf dem Papierstreifen.

Auswertung durch Autoradiographie

Der Trennstreifen wurde zwischen Schutzfolien durch einen Bleiziegel auf einen einzeln verpackten Röntgenfilm (Adox Doneo 9x12 cm oder Microtest 6x24 cm) gepreßt. Nach einer Expositionszeit von 10 Minuten bis 1 Stunde (bei schwachen Spaltproduktaktivitäten evtl. tagelang) wurde der Film kontrastreich entwickelt.

Bei einigen Versuchen wurde der Film in der Dunkelkammer ausgepackt und der Trennstreifen direkt, d.h. nur durch eine Polyäthylen-Schutzfolie (ca. 10g/m^2) getrennt, darauf gepreßt. Auf diese Weise konnte auch die Promethiumlinie identifiziert werden, deren weiche Betastrahlung von der Filmverpackung sonst fast vollständig absorbiert wurde. Mitunter wurde der Trennstreifen erst einige Stunden nach der Trennung ausgewertet. Die Praseodymaktivität war dann abgefallen, d.h. auf dem Streifen waren nur Yttrium, evtl. Promethium, Cer und Strontium zu identifizieren.

Die Abbildungen 6-14, 17-21 und 25-27 wurden auf photographischem Wege von Kontaktabzügen der Autoradiographien hergestellt. Sie geben die Aktivitätsverteilung auf dem Trennstreifen (meist etwas verkleinert) wieder.

3.2.2 Versuche zur Wahl des Komplexbildners

Zunächst wurde anhand von Strontium-Yttrium-Trennungen die Eignung einiger Komplexbildner für die Fokussierung der Seltenen Erden untersucht.

Die Trennbedingungen waren:

Kathodenlösung	0,2m Komplexbildner 0,15m Natriumacetat 0,15m Trichloressigsäure pH auf etwa 8 eingestellt
Anodenlösung	0,1m Salzsäure

Das Gemisch wurde mit Hilfe aller Komplexbildner mehr oder weniger befriedigend getrennt (Abb.6). Citronensäure und Carbonat ergaben einen zu geringen Linienabstand, die Trennung mit Carbonat wurde außerdem durch Gasblasenent= wicklung gestört. Oxalsäure trennte zwar Strontium und Yttrium, lieferte aber sehr breite Linien, und ein Teil der Yttriumaktivität war über den Trennstreifen verteilt. Gute Trennungen wurden mit Aminopolyessigsäuren erzielt.

Nach diesen Vorversuchen wurden mit den für gut befundenen Komplexbildnern Trennungen des Seltenerd-Modellgemisches durchgeführt. Schon nach kurzer Trennzeit zeigten Nitrilo= triessigsäure (NTA), Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA), und Uramildiessigsäure (UDA) eine klare Trennung der Yttrium- von der Cerlinie. Iminodiessigsäure (IDA) und Methyliminodiessigsäure (MIDA) vermochten die Seltenen Erden im benutzten Puffersystem nur schlecht zu trennen, der Linienabstand war nur 1-3 mm. Mit N-Hydroxyäthyl-äthylen= diamintriessigsäure gelang es nicht, gleichmässig gerade Fokuslinien zu erreichen. Mit Diaminocyclohexantetraessig= säure (DCTA) und Diäthylentriaminpentaessigsäure (DTPA) wurden Cer und Yttrium an der gleichen Stelle fokussiert, aber nicht getrennt (Abb.7).

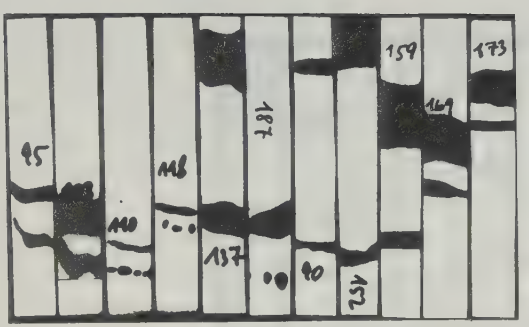


Abb.6 Strontium-Yttrium-Trennungen mit verschiedenen Komplexbildnern (Linien von oben nach unten Y, Sr)

Trennstreifen Nr.	Komplexbildner	Fokussierungsbedingungen Zeit (min)	Spannung (Volt)
95	Milchsäure	8	550
103	HIB	8	550
110	Weinsäure	8	550
118	Citronensäure	8	550
137	Oxalsäure	3	1100
187	Camphersäure	8	1100
90	EDTA	8	1100
152	UDA	3	1100
159	DTPA	8	550
169	EDTriA	3	1100
173	DCTA	3	550

Abb.7 Trennung des Seltenerd-Modellgemisches mit verschiedenen Komplexbildnern Linien von oben nach unten Y,(evtl. Ce),Sr

Trennstreifen Nr.	Komplexbildner	Fokussierungsbedingungen Zeit (min)	Spannung (Volt)
742	DTPA	3	1000
746	DCTA	5	1000
757	HIB	3	1000
752	IDA	3	1000
756	HEDTA	3	1000
454	MIDA	3	1100
208	UDA	1	1100

Als nächstes wurde in dem als brauchbar erkannten Puffer= system die Konzentration des Komplexbildners variiert. Die Versuche wurden mit Nitrilotriessigsäure durchgeführt, die gegenüber Äthylendiamintetraessigsäure den Vorzug größerer Löslichkeit hatte und leichter erhältlich war als Uramildi= essigsäure. Als Anodenlösung wurde 0,1 molare Salzsäure benutzt.

Mit sehr geringen Komplexbildnerkonzentrationen konnte nur eine unvollständige Trennung erreicht werden (Abb.8). Strontium und Yttrium wurden zwar schon durch 0,005 molare Nitrilotriacetat-Kathodenlösung getrennt, der Linienabstand war jedoch gering. Da die Linien breiter als bei der Trennung mit den Standard-Kathodenlösungen ausfielen, überlappten sich Yttrium- und Cerlinien. Auch durch die gleichzeitige Verwendung einer stärker verdünnten Anoden= lösung wurde die Trennung nicht wesentlich verbessert. Die Linienabstände wurden zwar größer, gleichzeitig nahm aber die Linienbreite zu. Ebenso war bei hohen Komplexbildner= konzentrationen keine saubere Fokussierung zu erreichen. Auf der sauren Seite des Trennstreifens wurde der Komplex= bildner fokussiert, fiel aus und störte den Verlauf der Trennung. Eine gute Trennung wurde nur im Konzentrations= bereich zwischen 0,05 und 0,25 Mol/Liter erreicht. Die schärfsten Linien wurden mit 0,25 molarer Nitrilotri= essigsäure erhalten, die größten Abstände zwischen Yttrium- und Cerlinie mit 0,1 molarem Komplexbildner.

3.2.3 Versuche zur optimalen Einstellung des pH-Gradienten

Der pH-Gradient wird sowohl durch den Komplexzerstörer, als auch durch die Zusammensetzung der Kathodenlösung be= stimmt. Gute Trennungen wurden erhalten, wenn die Konzentration des Komplexzerstörers etwa gleich der Konzentration des Komplexbildners ist, also mit 0,1m Salzsäure (Abb.9).

Mit einer Reihe verschiedener Pufferlösungen wurde ver= sucht, den pH-Gradienten der Trennung der leichten Seltenen Erden optimal anzupassen. Es wurden die folgenden, 0,2 molaren Puffersubstanzen verwendet: Natriumacetat, Ammoniumchloracetat, Ammoniumtrichloracetat, Ammoniumfluoracetat, Ammoniumtrifluor=

acetat, Ammoniumchlordifluoracetat, Ammoniumamino= sulfonat.

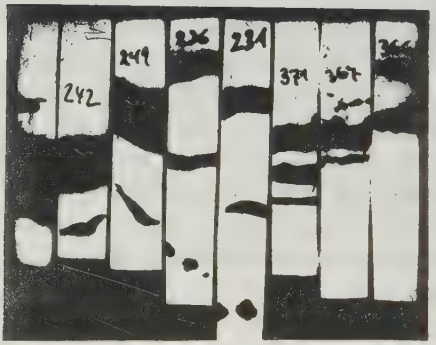


Abb.8 Trennung des Seltenerd-Modellgemisches bei verschiedener Komplexbildnerkonzentration (Pufferkonzentration wie bei den Versuchen vorher) (Linien von oben nach unten Y, Ce, Sr)

Trennstreifen Nr.	NTA-Konzentration (Mol/Liter)	Fokussierungsbedingungen Zeit (min)	Spannung (Volt)
255	0,005	4	1100
242	0,01	5	1100
249	0,02	4	1100
236	0,05	5	1100
231	0,10	5	1100
371	0,25	3	1100
367	0,50	3	1100
366	1,0	3	1100

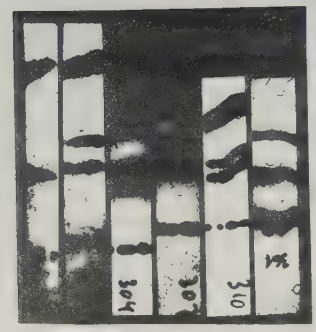


Abb.9 Trennung des Modellgemisches mit Kathoden=
lösung 1 (NTA) bei verschiedenen Komplex=
zerstörerkonzentrationen.
Linien von oben nach unten Y, Pr, Ce, Sr

Trennstreifen Nr.	HCl-Konzentration (Mol/Liter)	Trennzeit (min)	Spannung (Volt)
277	1,0	5	1100
280	0,6	5	1100
304	0,3	3	1100
307	0,06	3	1100
310	0,03	3	1100
361	0,01	5	1100
231	0,1	5	1100

(vgl.Abb.8)

Eine Vielzahl von Mischungen führte zu geeigneten pH-Gradienten (Abb.10), die besten Trennergebnisse wurden jedoch mit dem Acetat-Trichloracetat-Puffer erreicht- Sowohl das Mischungsverhältnis als auch die Konzentration der beiden Puffersubstanzen waren un= kritisch und konnten in Grenzen variiert werden. Bei abnehmender Pufferkonzentration (Abb.11) wurden die Fokuslinien immer breiter und liefen schließlich in= einander über. Oberhalb einer Pufferkonzentration von je 0,05 Mol/Liter waren die Trennungen gleich gut, bei den niedrigeren Konzentrationen allerdings anfälliger gegen Störungen im Strömungsverlauf. Deshalb wurde für die weiteren Versuche eine je 0,15 Mol/Liter Acetat und Trichloracetat enthaltende Pufferlösung gewählt, deren pH mit Ammoniak auf etwa 8 eingestellt wurde.

Abb.10 Trennung des Modellgemisches mit 0,1 m NTA in verschiedenen Pufferlösungen (alle pH 8)

Trennstreifen Nr.	Zeit (min)	Spannung (Volt)	Pufferlösung
431	5	1100	0,1m Natriumacetat
428	3	1100	0,1m Natriumtrichloracetat
433	3	1100	0,1m Natriumchloracetat
498	3	1100	0,1m Natriumacetat 0,1m Natriumtrichloracetat
503	5	1100	0,02m Natriumacetat 0,18m Natriumtrichloracetat

Abb.11 Trennung des Modellgemisches mit 0,1m NTA im Acetat-Trichloracetat-Puffer, Variation der Pufferkonzentration (Linien von links nach rechts Y, Pr, Ce, Sr)

Trennstreifen Nr.	Zeit (min)	Spannung (Volt)	Konzentration an Acetat und Trichloracetat (Mol/Liter)
393	3	1100	je 0,015
391	3	1100	je 0,038
389	3	1100	je 0,075
Vergleich 231/Abb.8	5	1100	je 0,15

3.2.4 Einfluß von Trennzeit, Spannung und Strom

Die Abhängigkeit des Linienabstandes von der Trennzeit wurde für beide Standard-Kathodenlösungen (s.S.35) untersucht (Abb.12-16). Bei der Trennung mit Kathodenlösung 1 (Nitrilotriessigsäure) bei 1100 Volt wurde nach etwa 5 Minuten ein stationärer Zustand erreicht, eine weitere Erhöhung der Trennzeit verschlechterte nur das Ergebnis, da sich Störungen stärker auswirkten. Bei der halben Spannung (550 Volt) wurden die Linien etwas schärfer, die Trennung erforderte aber etwa die doppelte Zeit.

Die besten bisher erhaltenen Trennungen wurden mit Kathodenlösung 2 (Uramildiessigsäure) erzielt. Mit einem längeren Trennbügel konnten Linienabstände von über 100 mm erhalten werden. Bei gleicher Trennzeit lagen die Linienabstände für

die Cer-Yttrium-Trennung um 30-50% über denen der Trennung mit Nitrilotriessigsäure.

Schließlich wurde die Abhängigkeit des Linienabstandes und der Linienbreite von Spannung und Strom untersucht (Abb.17 und 18). In erster Näherung wurden bei gleichem Produkt von Spannung und Trennzeit gleichgroße Linienabstände erhalten.

Die tatsächliche Linienbreite war nur aus den Promethium= linien der Autoradiographien zu ermitteln, da wegen der größeren Reichweite der energiereicheren Betastrahlung der anderen Seltenerdnuklide deren Fokuslinien durch Über= strahlungen zu breit abgebildet wurden. Im Durchschnitt war die Promethiumlinie 2 mm breit. Bei höheren Spannungen wurden oft breitere Linien erhalten. Bei Spannungen unter 150 Volt waren keine sauberen Trennungen zu erzielen.

Der Strom konnte während der Trennung kurzzeitig 60 Milli= ampère erreichen, doch bestand bei Strömen über 30 Milli= ampère die Gefahr des Durchbrennens.

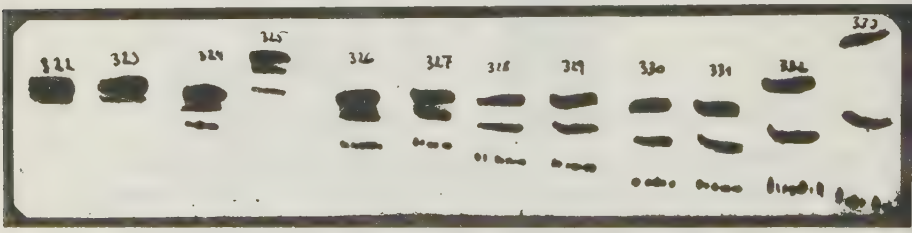


Abb.12 Zeitlicher Aufbau des Fokussierungsspektrums bei der Trennung mit Kathodenlösung 1 (NTA) bei 550 Volt (Linien von oben nach unten Y, Ce, Sr)

Trennstreifen Nr.	Trennzeit (min)	Spannung (Volt)
322, 323	1	550
324, 325	2	550
326, 327	3	550
328, 329	4	550
330, 331	5	550
332	7	550
333	10	550

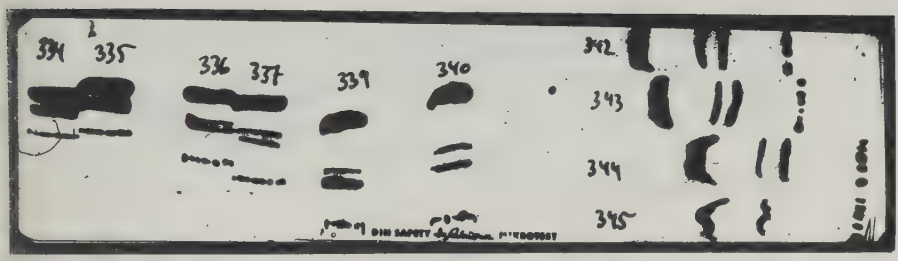


Abb.13 Zeitlicher Aufbau des Fokussierungsspektrums bei der Trennung mit Kathodenlösung 1 (NTA) bei 1100 Volt. Linien von oben nach unten bzw. von links nach rechts Y,(evtl. Pr),Ce, Sr

Trennstreifen Nr.	Trennzeit (min)	Spannung (Volt)
334, 335	1	1100
336, 337	2	1100
339	3	1100
340	4	1100
342, 343	5	1100
344	7	1100
345	12	1100

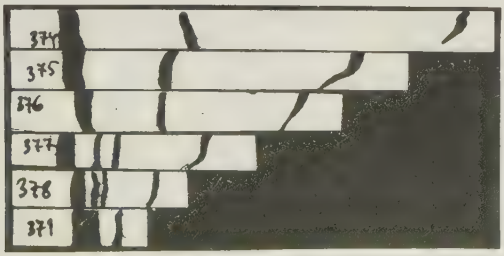


Abb.14 Zeitlicher Aufbau des Fokussierungsspektrums bei der Trennung des Modellgemisches mit Kathoden= lösung 2 (UDA) bei 1100 Volt. Linien von links nach rechts Y,(evtl. Pr),Ce, Sr

Trennzeit: 0,5 min (Nr.379), 1 min (Nr.378), 3 min (Nr.376), 5 min (Nr.375) und 7 min (Nr.374).

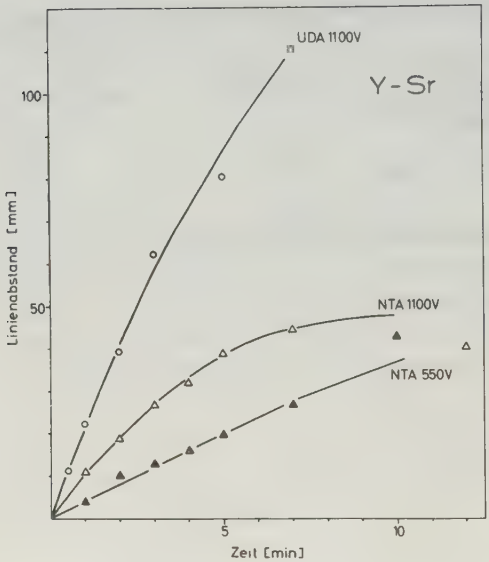


Abb.15 Abhängigkeit des Abstandes zwischen Yttrium- und Strontiumlinie von der Trennzeit

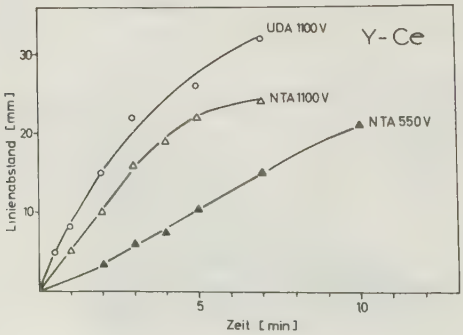


Abb.16 Abhängigkeit des Abstandes zwischen Yttrium- und Cerlinie von der Trennzeit

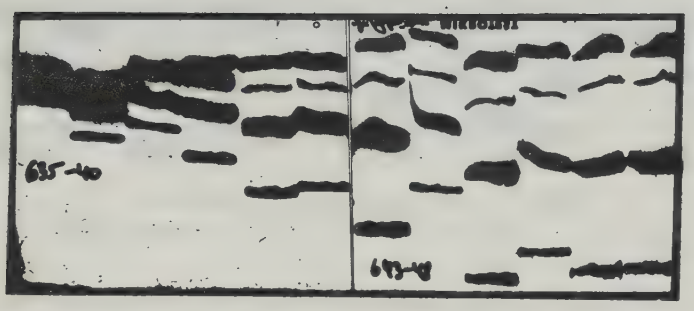


Abb.17 Trennung des Modellgemisches mit Kathoden=
lösung 1 (NTA) bei verschiedenen Spannungen
(Linien von oben nach unten Y, Pm, Ce, Sr)

Trennstreifen Nr.	Zeit (min)	Spannung (Volt)
635	3	100
636	3	200
637	3	300
638	3	400
639	3	500
640	3	600
643	3	900
644	3	1000
645	3	1100
646	3	1200
647	3	1300
648	3	1400

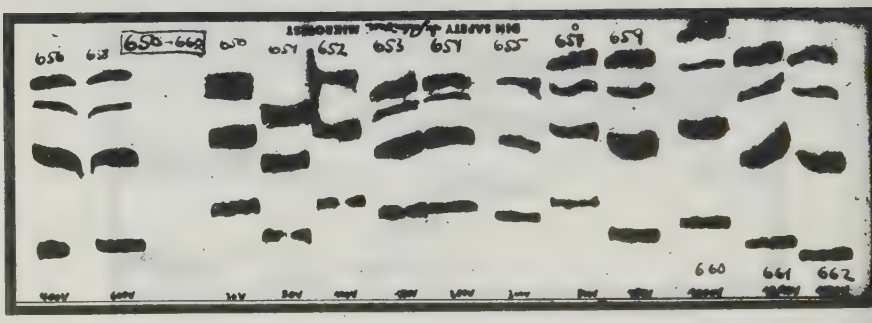


Abb.18 Trennung des Modellgemisches mit Kathoden= lösung 1 (NTA) bei konstantem Produkt Spannung x Trennzeit = 3000 (Volt x Minuten) (Linien von oben nach unten Y, Pm, Ce, Sr)

Trennstreifen Nr.	Zeit (min)	Spannung (Volt)
650	100	30
651	60	50
652	30	100
653	20	150
654	15	200
655	10	300
656	7,5	400
657	6	500
658	5	600
659	4	750
660	3	1000
661	2,5	1200
662	2	1500

3.2.5 Einfluß der Apparatur

Die ersten Fokussierungen wurden mit einem horizontal eingespannten Filterpapierstreifen ausgeführt. Wegen ungleichmäßiger Erwärmung des Trennstreifens durch an= haftende Gasblasen waren die Fokuslinien breit. Der Streifen wurde daraufhin um 90° um die Längsachse ge= dreht, also vertikal in den Trennbügel eingelegt. Die entstehenden Gasblasen konnten nun an dem Trennstreifen vorbeistreichen. Die Linien wurden schärfer, entwickelten sich jedoch oft ungleichmäßig und schräg, da die un= gleichmäßige Erwärmung des Trennstreifens in der oberen Hälfte einen anderen pH-Gradienten als in der unteren Hälfte zur Folge hatte.

Ein zweites Problem war das Durchbrennen der Trennstreifen. Eine der Ursachen, die schlechte Wärmeabfuhr, wurde durch den vertikal eingespannten Streifen behoben. Ein weiterer Grund war die schlechte Benetzung des Streifens. In einer dritten (unter 3.2.1 S.32 beschriebenen) Apparatur wurde durch die seitliche Anordnung der Elektrodenraumwannen und Filterkartonbrücken der Kontakt zum Trennstreifen ver= bessert. Dadurch konnten Anoden- und Kathodenlösung besser nachfließen. Eine dritte Ursache für das Durchbrennen so= wie das Auftreten besonders breiter Fokuslinien war ein zu warmes Kühlbad. Deshalb mußte etwa nach 5 Fokussierungen eine Pause eingelegt bzw. die Kühlflüssigkeit erneuert werden.

Um ein möglichst gleichmäßiges Fließen der Elektrolyte zu erreichen, wurde das Papier quer zur Faserrichtung in Streifen von 17 cm Länge und 1 cm Breite geschnitten. In Faserrichtung geschnittene Streifen ergaben bei größeren Linienabständen häufiger krumme und schräge Fokuslinien.

In einer Serie von etwa 100 Trennungen wurde die Reproduzierbarkeit der Linienabstände untersucht. Ein Aus= schnitt davon ist in Abb.19 zu sehen. Es zeigte sich, daß die Linienabstände nur mit einer Genauigkeit von 30%

reproduziert werden können. Die Unterschiede sind vor allem durch Änderungen im hydrodynamischen System, z.B. im Benetzungsgrad, zu erklären. Das Verhältnis der Linienabstände einzelner Seltenerdlinien war bei allen Trennungen in einem bestimmten Gradientsystem etwa gleich. Diese Tatsache kann ausgenutzt werden, um intensitäts= schwache Linien zwischen stärkeren Linien zu lokalisieren. Es wurde ein Gummimaßstab hergestellt, der bei Dehnung gleichmäßig alle Linienabstände vergrößerte und so den Fokussierungsort schwacher Aktivitäten zu bestimmen ge= stattete.

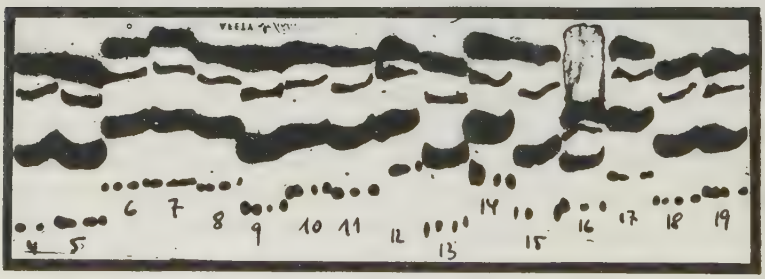


Abb.19 Trennung des Modellgemisches mit Kathoden= lösung 1 (NTA) 3 Minuten 1100 Volt.
Bei Trennung 16 war das Kühlbad zu warm, der Streifen war kurz vor dem Durchbrennen.
(Linien von oben nach unten Y, Pm, Ce, Sr)

3.2.6 Trennung von Mengen bis zu einem Milligramm

Friedli und Schumacher (50) gaben an, daß durch elektro= phoretische Ionenfokussierung auf einem Trennstreifen maximal Mengen von 10 mg getrennt werden können, zeigten aber keine Trennergebnisse. Diese Angabe erscheint wesent= lich zu hoch geschätzt. In eigenen Versuchen wurden Milli= gramm-Mengen nicht mehr getrennt.

In einer Versuchsreihe wurde dem Seltenerdgemisch zu= nächst Cer als isotoper Träger in Form seines Nitrilo= triacetatkomplexes zugesetzt. Cer und Praseodym wurden bei Trägermengen bis zu 0,2 mg Cer getrennt. Bei größeren Trägermengen brannte der Streifen leicht durch, die Linien wurden breiter und liefen ineinander über (Abb.20).

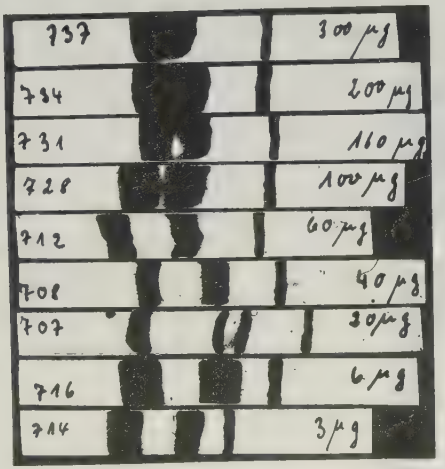


Abb.20 Trennung des Modellgemisches mit Kathoden= lösung 1 (NTA) nach Zugabe von Certräger (Linien von links nach rechts Y, Pr, Ce, Sr)

Trennstreifen Nr.	Trägermenge (µg)	Trennzeit (min)	Spannung (Volt)
714	3	4	825
716	6	6	1230
707	20	4	1280
708	40	4	1230
712	60	4	1175
728	100	4	700
731	160	4	800
734	200	4	650
737	300	4	700

Der Strom wurde auf 20 mA konstant gehalten. Die angegebene Spannung wurde erst am Ende der Trennzeit erreicht.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden dem Modellgemisch Lanthan, Cer, Praseodym und Yttrium in Form ihrer Nitrilo= triacetatkomplexe zugesetzt (Abb.21). Die benachbarten Seltenen Erden Cer und Praseodym wurden bei Trägermengen bis zu 100 Mikrogramm je Nuklid sauber getrennt, Yttrium und Cer konnten auch bei einer Trägermenge von je 200 Mikro= gramm getrennt werden.
Wenn die Trägersubstanzen als Nitrate eingesetzt wurden, brannten die Streifen häufiger durch.

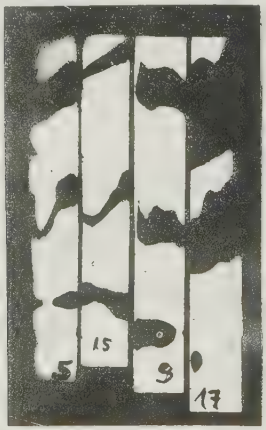


Abb.21 Trennung eines träger= haltigen Modellgemisches mit Kathodenlösung 1 (NTA) (Linien von oben nach unten Y, Ce, Sr)

Trennstreifen Nr.	Trägermenge (µg) La	Ce	Pr	Y	Summe	Zeit (min)	Spannung (Volt)
5	20	20	20	15	75	10	1100
15	50	50	50	40	190	15	1250
9	100	100	100	70	370	10	1100
17	200	200	200	140	740	15	950

Der Strom wurde auf 25 mA eingestellt. Die Spannung be= trug zu Beginn der Trennzeit 500-900 Volt (abhängig von der Trägermenge). Der angegebene Spannungswert wurde erst am Ende der Trennzeit erreicht.

3.2.7 Diskussion

Zur Trennung der Seltenen Erden sollte grundsätzlich der Komplexbildner am besten geeignet sein, dessen Seltenerd= komplexe die größten Unterschiede in den Stabilitäts= konstanten aufweisen. Voraussetzung für eine gute Trennung ist weiterhin eine hinreichend schnelle Komplexbildung.

Powell und Spedding (62) verglichen die Bildungskonstanten der Seltenerdkomplexe einiger Aminopolyessigsäuren (Abb.21). Trägt man die Logarithmen der Bildungskonstanten gegen die Ordnungszahl auf, dann erhält man meist eine ansteigende Kurve. Die Neigung dieser Kurve sollte für die Eignung zur Trennung der Seltenen Erden bestimmend sein.

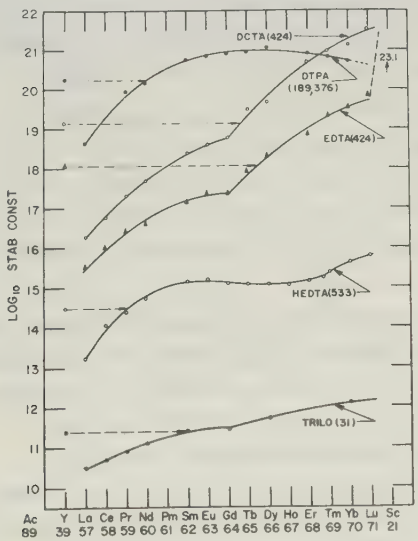


Abb. 22 Stabilitätskonstanten (Bildungskonstanten) verschiedener Seltenerd-Chelatkomplexe nach (62). (TRILO = NTA)

Einen stetigen Anstieg zeigen die Komplexe der Nitrilo= triessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure und Diamino= cyclohexantetraessigsäure. Die zunächst steile Nitrilotri= essigsäurekurve flacht sich etwa bei Gadolinium ab, um danach wieder stärker anzusteigen, allerdings weniger als bei den leichten Seltenen Erden. Yttrium fällt nach Powell und Spedding zwischen Samarium und Europium. Man müßte also eine gute Trennung im Bereich der leichtesten Seltenen Erden erwarten, schlechtere Trennungen in der Nähe der "Gadolinium= ecke". Yttrium sollte von Samarium nicht oder nur sehr schwer getrennt werden können.
Die durch die elektrophoretische Ionenfokussierung ge= wonnenen Ergebnisse stimmen nicht völlig mit diesen Vor= aussagen überein. Friedli und Schumacher (50, 51) konnten die Ceriterden mit Nitrilotriessigsäure gut trennen, aber die Yttriumlinie fiel, im Gegensatz zur Voraussage, mit den nicht getrennten Yttererden Terbium bis Thulium zusammen, war aber von Samarium und sogar Europium gut getrennt.

Äthylendiamintetraessigsäure sollte nach der Kurve der Stabilitätskonstanten zur Trennung der leichtesten sowie der schweren Seltenen Erden besser geeignet sein, die Auf= lösung der schärfer ausgeprägten "Gadoliniumecke" sollte dagegen fast unmöglich sein. Diese Voraussagen wurden im wesentlichen bestätigt.

Zur Trennung der Seltenen Erden hervorragend geeignet sollte Diaminocyclohexantetraessigsäure (DCTA) sein, deren Komplex= stabilitätskurve einen steilen Anstieg aufweist, außerdem ist die "Gadoliniumecke" weit weniger ausgeprägt. Die Komplexone Diäthylentriaminpentaessigsäure (DTPA) und Hydroxyäthyl-äthylendiamintriessigsäure (HEDTA) sollten sich wegen der Abflachung ihrer Kurven nur zur Trennung der leichtesten Seltenen Erden eignen.

Trotzdem konnten mit den genannten Säuren keine guten Seltenerdtrennungen erreicht werden. Der Grund dafür ist vor allem im Aufbau des pH-Gradienten zu suchen. Wegen

der hohen Stabilität vor allem der Komplexe der Diamino= cyclohexantetraessigsäure wäre ein weiter im sauren Bereich geformter flacher pH-Gradient erforderlich. Im verwendeten Puffergemisch wurden die Seltenen Erden zusammen an einem steilen Teil des Gradienten fokussiert.

Da sich das Modellgemisch durch Nitrilotriessigsäure und Uramildiessigsäure am leichtesten trennen ließ, wurde in der Folge nur mit diesen beiden Komplexbildnern weiterge= arbeitet.
Friedli und Schumacher (50, 51) berechneten die Fokussierungs= orte in Abhängigkeit von den Komplexstabilitätskonstanten für Nitrilotriessigsäure und Äthylendiamintetraessigsäure. Zur Fokussierung mit Nitrilotriessigsäure als Komplex= bildner ist danach ein möglichst flacher Gradient zwischen pH 0,6 und pH 1,2 erforderlich, für Äthylendiamintetra= essigsäure ein Gradient zwischen pH 0,4 und 1,5 (Abb.23).

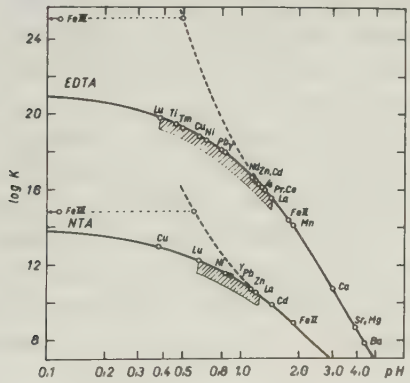


Abb.23 Fokussierungsorte, als pH-Werte, in Abhängigkeit von den Komplexbildungskonstanten der EDTA- und NTA- Komplexe der Seltenen Erden und verschiedener anderer Ionen (nach 50, 51).

Der Aufbau eines geeigneten pH-Gradienten ist die Haupt= schwierigkeit bei der elektrophoretischen Ionenfokussierung. Mit Acetat, Chloracetat und Trichloracetat standen drei geeignete Puffersubstanzen zur Verfügung, deren Kombination mit 0,1 molarer Salzsäure als Komplexzerstörer einen ge= eigneten pH-Gradienten auf einem größeren Teil des Trenn= streifens herstellte.

Die beste Trennung wurde erhalten, wenn Komplexbildner und Komplexzerstörer in 0,1 molarer Lösung angesetzt wurden und die Pufferkonzentration in der gleichen Größenordnung lag.

Die für eine gute Trennung benötigte Zeit betrug dann 3-5 Minuten, dazu kamen 30 Sekunden zur Vorbereitung der Trennung und 1 Minute zur Trocknung des Streifens.

Die Linienbreite wird durch einige gegenläufige Effekte bestimmt. Bei niederen Feldstärken wird die Linienbreite vorwiegend durch die Diffusion bestimmt, d.h. die Fokussierung ist diffusionsbeschränkt. Mit wachsender Feldstärke wird der Einfluß der Diffusion geringer, die Linien werden schärfer. Wegen der Kinetik des sich nicht momentan ein= stellenden Gleichgewichts Kation/Komplexbildner/Komplex nimmt bei hohen Feldstärken die Linienbreite mit der Feld= stärke zu (geschwindigkeitsbeschränkte Fokussierung). Dieses einfache Bild wird dadurch kompliziert, daß die durch höhere Spannungen hervorgerufenen stärkeren Ströme das Trenngut trotz der Kühlung im Tetrachlorkohlenstoffbad stärker er= wärmen und durch den Temperaturkoeffizienten der Diffusion zu breiteren Linien führen. Eine klare Abhängigkeit der Linienbreite von der angelegten Spannung konnte nicht er= kannt werden.

Die ungleichmäßige Erwärmung des Trennstreifens führte oft zur verschiedenen Ausbildung des pH-Gradienten im oberen und unteren Teil des Fokussierungsstreifens und damit zum Auf= treten schräger und krummer Fokuslinien. Um für die weitere Auswertung, z.B. mit dem Radiopapierchromatographen, gleich=

mäßige gerade Linien zu erhalten, wurde von den Trenn= streifen entlang der Diffusionszone oben und unten ein je 2 mm breiter Streifen abgeschnitten und verworfen. Im Mittelteil des Streifens verliefen die Linien dann meist gerade.

3.3 Die Abtrennung einzelner Seltener Erden aus Spaltproduktgemischen.

3.3.1 Auswertung der Autoradiographien und Radio= chromatogramme

Einige typische Autoradiographien und Radiochromatogramme werden in Abb.25-28 gezeigt. Die linke Seite der Auto= radiographien entspricht der sauren Seite des Trennstreifens. Die Elemente sind also in der Reihenfolge Yttrium-Promethium-Neodym -Praseodym-Cer-Lanthan- evtl. Strontium von links nach rechts zu erkennen. In den Radiochromatogrammen ist die Reihen= folge umgekehrt, rechts Yttrium als das am weitesten im sauren Bereich fokussierte Seltenerdion.

Qualitativ läßt sich folgendes erkennen:

1. Die Trennung nach dem Standardtrennungsgang führte zu guten Ergebnissen. Die einzelnen Seltenerd-Aktivitäten waren voneinander getrennt. Auch bei Überexposition der Filme (Abb.27) waren zwischen den einzelnen Linien keine Fremdaktivitäten wahrzunehmen.

2. Durch die Vortrennung wurden nicht alle anderen Elemente entfernt. Ein nicht identifizierter länger= lebiger Rest wurde erst durch die elektrophoretische Ionenfokussierung abgetrennt (Abb.25c).

3. Die nach dem abgekürzten Verfahren durchgeführte Trennung (Abb.26) war unbefriedigend. Neben den bei der normalen Trennung gefundenen Linien wurden im

sauren Gebiet eine gut abgetrennte breite Linie, im alkalischen Bereich eine in einzelne Flecken aufgelöste, scharfe, an den Bereich der Seltenen Erden angrenzende Linie, eine weiter entfernte, breite verschwommene Linie sowie eine über den ganzen Trennbereich verschmierte Aktivität auf= gefunden.

4. Der relative Anteil der einzelnen Seltenerd-Aktivitäten an der Gesamtaktivität änderte sich in Abhängigkeit von der Zeit wie erwartet (Tab.9). Der Anteil der Yttriumaktivität nahm im Laufe einiger Tage bis auf einen kleinen Wert ab, die Lanthanaktivität verschwand im Laufe eines Tages fast völlig, die Ceraktivität nahm relativ zu. Der Anteil der Praseodymaktivität durchlief ein Minimum, die Neodym- und Promethiumlinien waren erst nach 1-3 Tagen zu finden.

5. Die an die Seltenen Erden im alkalischen Bereich an= schließende Linie aus Abb.26 wurde auf Grund des Abstandsverhältnisses zu den Seltenerd-Linien als Strontium vermutet. Relative Intensität, Gamma= spektrum und Aktivitätsabfall bestätigten die Ver= mutung (Abb.24 und Tab. 8). Für die beiden breiten Linien wurden aus den Autoradiographien Halbwerts= zeiten in der Größenordnung von 20 Stunden (linke Linie) bzw. über 50 Stunden (rechte Linie) ge= schätzt. Die Aktivitäten könnten analog zu einer bei der Fokussierung des Spaltproduktegemisches ohne Vortrennung von W.Friedli (51) gefundenen Kontamination den Nukliden Zirkon-97, (Halbwertszeit 17 Stunden) bzw. Molybdän-99 (Halbwertszeit 67 Stunden) oder/ und Tellur-132 (Halbwertszeit 78 Stunden) zuzuordnen sein.

6. Die Autoradiographie der Probenentnahme für die folgenden Gammaspektren (Abb.27) zeigte, daß die Fokussierungslinien leicht schräg verliefen. Bei

der Abtrennung der Praseodymprobe wurde die Neodym= linie leicht angeschnitten. Bei den Gammaspektren dieser Probe (Abb.49 und 50) wurde deshalb eine Neodymkontamination gefunden (Tab.14 und 15).

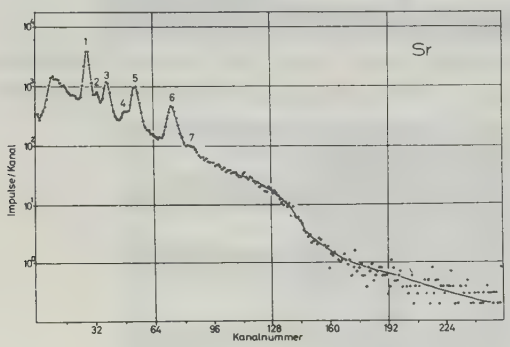


Abb.24 Gammaspektrum einer Strontiumprobe 12 Stunden nach Bestrahlungsende (3"x3"-Bohrlochkristall, 20 keV/Kanal)

Tabelle 8 Vergleich der Gammalinien des Strontium= spektrums (Abb.24) mit Literaturwerten

Linie Nr.	Zuordnung	Energie (MeV) gefunden	Energie (MeV) nach (64)
1	Y-91m	0.56	0.558
2	Sr-91	0.64	0.655
3	Sr-91	0.74	0.76
4	Sr-91	0.93	0.94
5	Sr-91	1.03	1.03
6	Sr-92	1.40	1.38
7	nicht id.	1.62	

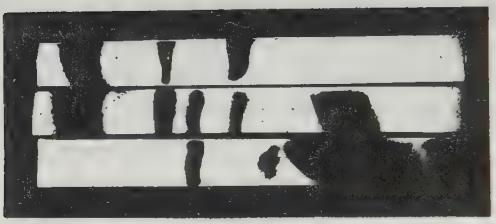


Abb.25 Autoradiographien einer Spaltproduktetrennung 5, 15 und 130 Stunden nach Bestrahlungsende

Abb.26 Autoradiographien einer Spaltproduktetrennung nach dem abgekürzten Trennungsgang 5, 15, 80 und 130 Stunden nach Bestrahlungsende

Abb.27 Autoradiographien der Spaltproduktetrennung, die den in dieser Arbeit beschriebenen Messungen (Abb.34 ff.) zugrunde liegt

Oben: Schematische Zeichnung (Fokuslinien schwarz, ausgeschnittene Proben weiß)

Unten: Autoradiographien 4 Stunden und 2 Tage nach Bestrahlungsende (Probeentnahme angedeutet)

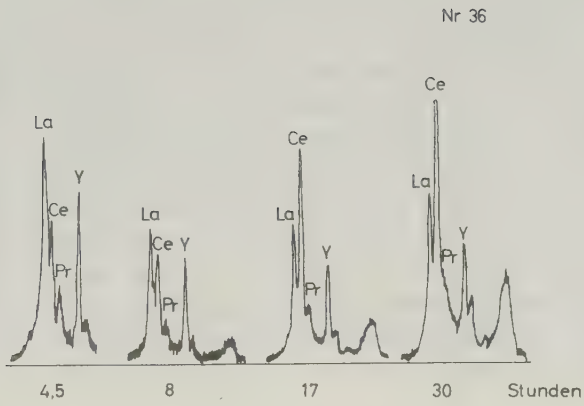


Abb.28 Radiochromatogramm einer Spaltproduktetrennung nach dem abgekürzten Trennungsgang 4 1/2, 8, 17 und 30 Stunden nach Bestrahlungsende

3.3.2 Aktivitätsabfall der Betastrahlung

Eine Reihe von Aktivierungen wurde am Institut für Kern= physik der Universität Frankfurt durchgeführt und im dortigen radiochemischen Labor etwa fünf Minuten nach Bestrahlungsende verarbeitet. Es sollten die Halbwerts= zeiten einiger kurzlebiger Nuklide durch Messung des Aktivitätsabfalls bestimmt werden. In den meisten Fällen wurden die Messungen nicht lange genug fortgesetzt um alle interessierenden Nuklide bestimmen zu können, zumal es während dieser Zeit apparative Schwierigkeiten gab.

Tabelle 9 Anteil der Aktivität einzelner Elemente an der Gesamtaktivität des Spaltproduktgemisches in Abhängigkeit von dessen Alter (nach Hunter und Ballou, 65)

Element	Anteil an der Gesamtaktivität * (in %) nach				
	10 Stunden	1 Tag	2 Tagen	4 Tagen	6 Tagen
Lanthan	7,0	1,4	1,4	3,0	4,2
Cer	3,1	6,7	11,4	11,4	8,8
Praseodym	7,7	3,0	1,6	4,7	7,2
Neodym	unter 1	unter 1	1,4	2,9	3,8
Promethium	unter 1	1,5	2,5	2,8	2,1
Samarium	unter 1	unter 1	unter 1	unter 1	unter 1
Yttrium	19,8	14,6	3,6	1,4	2,1
Strontium	12,9	9,7	4,4	1,3	1,9
Barium	1,0	1,3	4,6	11,3	16,3
Zirkon	12,4	18,6	17,2	7,3	2,2
Molybdän	1,8	4,7	10,0	13,5	12,2
Tellur	3,1	5,4	10,9	15,8	15,1

* Die Tochteraktivitäten wurden zu den Aktivitäten der Mutternuklide addiert.

Herstellung der Meßproben

Die Trennstreifen wurden mit der Hand über eine Blei= blende mit einem 1 mm breiten Spalt gezogen. Unter dem Spalt war ein Geiger-Müller-Zählrohr FHZ 81 angebracht, das an einem einfachen Zähler FH 91 A angeschlossen war. Die Stellen hoher Aktivität wurden auf dem Trennstreifen mit einem Bleistift markiert. Aus den Fokussierungs= linien der interessierenden Elemente wurden 1-3 mm breite Streifchen ausgeschnitten und entweder mit Tesafilm auf ein Meßschälchen geklebt oder direkt in einem Reagenz= glas zur Messung gebracht. Da die Linien mitunter wegen ungleichmäßiger Strömungsverhältnisse bei der Trennung besonders in der unteren Streifenhälfte schief verliefen, wurden die Meßproben nur von der oberen Streifenhälfte entnommen. Die genaue Lage der Aktivitätslinien und der entnommenen Proben wurde durch Autoradiographie festge= stellt.

Messung der Beta-Aktivität

Die Beta-Aktivität wurde entweder mit einem Methandurch= flußzähler oder einem Geiger-Müller-Zählrohr bestimmt. Der Durchflußzähler FH 407 (Frieseke & Hoepfner) wurde mit vorgetrocknetem technischen Methan bei 2800 Volt und einer Zählereingangsempfindlichkeit von etwa 8 Milli= volt betrieben. Die Zählrohrmessungen wurden mit dem Halogen-Endfensterzählrohr FHZ 85 durchgeführt. Beide Detektoren waren an ein Zählgerät FH 49 (Frieseke & Hoepfner) angeschlossen.

In Abb.29-32 sind einige Messungen des Aktivitätsabfalls dargestellt. Die längeren Halbwertszeiten mußten vorge= geben werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammen= gefaßt. Es wurden alle erwarteten Halbwertszeiten gefunden, z.T. allerdings mit einem größeren Fehler behaftet. Die Cerproben konnten graphisch nicht analysiert werden, da die Halbwertszeiten des Cer-146 (14 Minuten) und seines

Tochternuklids Praseodym-146 (25 Minuten) zu dicht beieinander liegen.

Tabelle 10 Vergleich der gemessenen Beta-Halbwertszeiten mit Literaturwerten

Element	Halbwertszeit gefunden	Halbwertszeit Literaturwert	Zuordnung Massenzahl	Literatur
Lanthan	14 min	14 min	143	(66)
	97 min	85 min	142	(67)
	3,9 h (vorgegeben)	3,9 h	141	(57)
Praseodym	12 min	9,5 min	147	(68)
	27 min	24,4 min	146	(69)
	6 h (vorgegeben)	5,9 h	145	(57)
Yttrium	10,2 h	10,25 h	93	(70)
	9,5 min	10,5 min	95	(71)
	18,8 min	20 min	94	(70)
	10 h (vorgegeben)	10,25 h	93	(70)

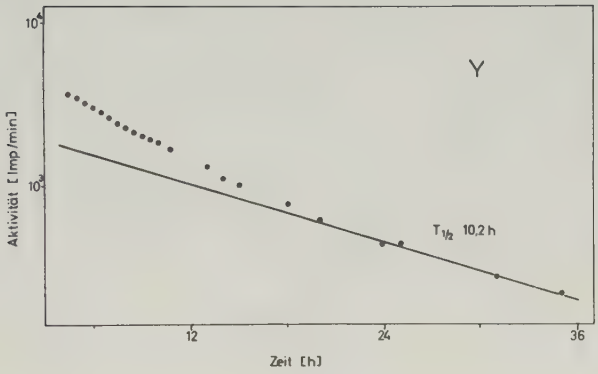


Abb.29 Aktivitätsabfall einer Yttriumprobe

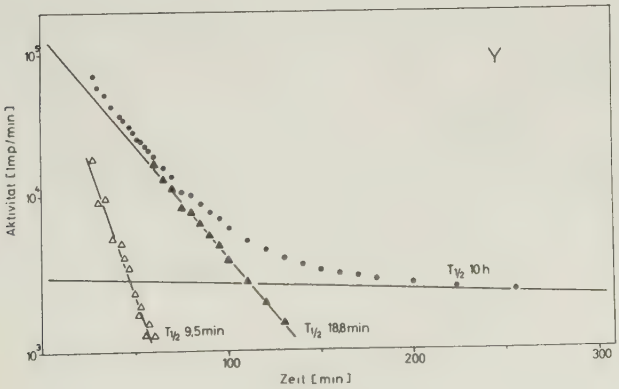


Abb.30 Aktivitätsabfall einer Yttriumprobe
(kurzlebiger Teil)

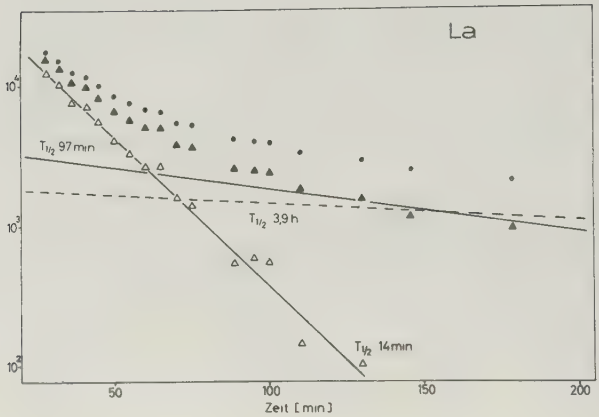


Abb.31 Aktivitätsabfall einer Lanthanprobe

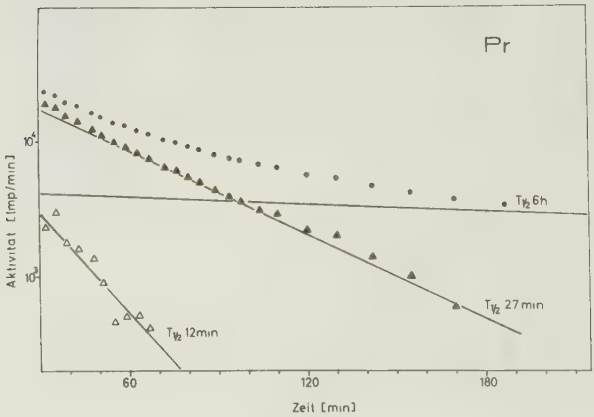


Abb.32 Aktivitätsabfall einer Praseodymprobe

3.3.3 Messungen der Gammaspektren einzelner Proben

Meßmethodik

Zur Spektrometrie der γ-Strahlung standen zwei NaJ(Tl)-Szintillationszähler zur Verfügung. Die Reagenzglasproben (z.B. in Abb.24, 45 und 46) wurden in einer 3"x3" Bohrlochkristall-Photomultiplier-Montage Scintibloc 76SP76 (Hersteller Quartz und Silice, Multiplier RCA 8054) mit nachgeschalteter Spannungsteiler-Emitterfolger-Steckeinheit (Quartz und Silice) gemessen. Der Scintibloc hatte eine Auflösung von 7.9% (bezogen auf die Photolinie des Cäsium-137) und ein Peak-zu-Tal Verhältnis von 5.2 (bezogen auf die Photolinien des Kobalt-60).

Schälchenproben wurden mit guter Geometrie mit einem 3"x3" Scintibloc 76S76 (Quartz und Silice) und einer Spannungsteiler/Emitterfolger-Steckeinheit gemessen. Die Montage hatte folgende Daten: Auflösung (bezogen auf die Cs^{137}-Photolinie) 7,7%, Peak-zu-Tal Verhältnis 7,0 (bezogen auf die beiden Photolinien des Kobalt-60), Multiplier XP1031 (Valvo).

Zur Verringerung des Nulleffekts waren der Bohrloch-Szintillationszähler in einer Bleikammer FH 412 mit einer Abschirmung von 10 cm Blei und der Vollkörper-Szintillationszähler in einer Selbstbauabschirmung untergebracht.

Die Selbstbaukammer bestand allseitig aus 10 cm Blei (aus Bleiziegeln vom Harwelltyp zweischichtig aufgebaut) und hatte die Innenabmessungen 55x55x75 cm. Zur Absorption der charakteristischen Blei-Röntgenstrahlung (75 keV) war die Bleiburg innen mit Cadmium- und Kupferblech (je 1 mm dick) ausgekleidet.

Der in dieser Kammer mit dem 3"x3"-Kristall gemessene Nulleffekt (s.a.Abb.17) zwischen 0,02 und 1,53 MeV betrug 355 Impulse/Minute. Die auf dem Nulleffektspektrum erkennbaren Linien sind auf Kalium-40 (1,46 MeV) sowie Zerfallsprodukte der Thoriumreihe zurückzuführen (s.a.72 und 73).

Die Versorgung der Szintillationszähler mit der not= wendigen Hochspannung von 900-1200 Volt erfolgte durch stabilisierte Netzgeräte (Nucletron NU-1250 B).

Zur Analyse der von den Detektoren abgegebenen Impulse stand ein Vielkanalanalysator (Nuclear Data ND-181 FMR) mit einer Kanalzahl von 1024 zur Verfügung (Abb.33). Meist wurden die Messungen in einem Viertel des Speichers (256 Kanäle) durchgeführt. Der Analysator hatte folgende Daten: Integrale Linearität 0,1%, differentielle Linearität besser als 2% (beide Angaben über die oberen 98% des Be= reichs), Drift von Verstärker und ADC weniger als ein Kanal pro Tag, Temperaturstabilität besser als 0,4% je Temperatur= änderung um 10°F, Totzeit (30 + 0.25 N) Mikrosekunden (N=Kanalzahl).
Die Messungen geschahen im Live time-Betrieb, d.h. die Ergebnisse sind totzeitkorrigiert. Zwischen den Messungen wurde mindestens zweimal täglich die Verstärkung des Systems durch einen digitalen Spektrum-Stabilisator ND-502 (Nuclear Data) an der 0.662 MeV-Photolinie des Cäsium-137 stabilisiert. Bei einigen Messungen wurde das Analysatorsystem über Nacht automatisch betrieben. Ein Zeitsteuersystem (LB 2502, LB 2515 sowie ein Impulsformer, Hersteller Labor Prof.Dr.Berthold) lieferte periodisch Startsignale für den Analysator. Nach Ab= lauf der Meßzeit wurden die Spektren automatisch auf Loch= band übertragen und der Speicher wieder gelöscht. Damit war der Analysator wieder startbereit. Im Anschluß an einige Aktivierungen mußte einige Nächte hindurch wegen der Viel= zahl der Proben im normalen Betrieb gemessen werden, da eine universelle Automatik wesentlich zu aufwendig geworden wäre. Für die digitale Auslese der Meßwerte wurden ein Lochstreifen= stanzer (Tally 420) sowie eine durch eine Anpassungseinheit angeschlossene elektrische IBM-Schreibmaschine (Borer Output Writer 560), zur analogen Ausgabe ein XY-Schreiber mit Punkt= drucker (Moseley Nuclear Plotting System 7590 AM) benutzt. In Verbindung mit dem Lochstreifenstanzer (Tally 420) und

einem Lochstreifenleser (Tally 424) gestattete die Schaltung des Analysators, die Meßwerte zu speichern und erst nach Abschluß einer Meßserie weiterzuver= arbeiten.

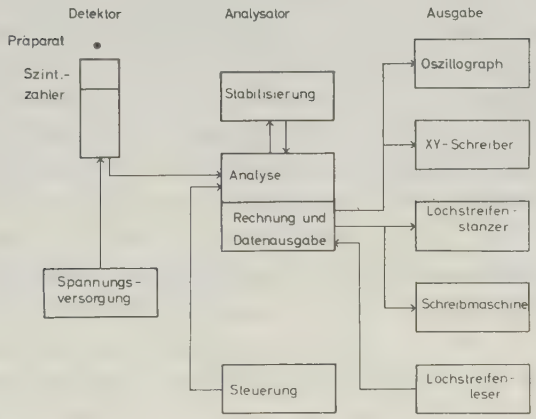


Abb.33 Meßanordnung für die Gamma-Spektrometrie (schematisch)

Die Gammaspektren wurden meist logarithmisch aufge= zeichnet und die einzelnen Linien an Hand einer Eich= kurve bestimmt. Zur Energieeichung diente ein selbst hergestelltes Präparat (Tab.11), das durch seine über einen weiten Energiebereich verteilten Strahlung zur Eichung in allen Meßbereichen geeignet war.

Einzelne Linien der erhaltenen Spektren wurden integriert und der Abfall der Aktivität graphisch analysiert. Die Integrationsgrenzen sind in Abb.37, 42 und 55 eingezeichnet.

Tab.11 Gammastrahlung des Eichpräparates

γ-Energie (MeV)		Nuklid
0.033	Röntgenstrahlung	Cer/Praseodym-144
0.081		"
0.134		"
0.51	Vernichtungsstrahlung	Natrium-22
0.84		Mangan-54
1.17		Kobalt-60
1.33		"
2.50	Summenpeak	"

Die aus der Integration der einzelnen Linien erhaltenen Aktivitätswerte wurden auf halblogarithmischem Papier in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Die Zeitwerte verstehen sich nach Bestrahlungsende, zur abgelaufenen Zeit zu Beginn der Messung wurde jeweils die halbe Meß= zeit addiert.
In den Abbildungen mit Abfallskurven sind die Meßwerte als Punkte eingetragen, die Dreiecke symbolisieren die Differenz zwischen den Meßwerten und den gefundenen Geraden.

Gammaspektren der Lanthanfraktion

Das Gammaspektrum der Lanthanfraktion erwies sich als komplex- und linienreich. Im Bereich von 0,64 bis 2,90 MeV wurden 11 Linien gefunden (Abb.34). Die Gammalinie bei 0,64 MeV war um eine Größenordnung intensitätsstärker als die anderen Linien. Sie wurde als häufigste Linie des Lanthan-142-Zer= falls identifiziert.
Lanthan-142 zerfällt über eine Reihe angeregter Niveaus. Schuman, Turk und Heath (67) fanden 12 Gammalinien und ordneten sie in ein Zerfallschema ein (Abb.35). Ryde und Herrlander (74) beschrieben nur 7 Linien mit zum Teil ab=

weichenden Energiewerten, bestimmten aber die relativen Intensitäten dieser Linien. Deshalb wurden die in dieser Arbeit gefundenen Energiewerte mit beiden Arbeiten ver= glichen. Bis auf zwei intensitätsschwache Linien bei 3,30 und 3,65 MeV, die außerhalb des untersuchten Energiebe= reichs lagen, wurden alle Linien gefunden. Damit konnten die Angaben von Schuman et al. bestätigt werden (Tab.11).

Außer diesen Gammalinien wurde eine weitere bei 1,37 MeV gefunden, die dem Zerfall des Lanthan-141 zugeordnet wurde. Lanthan-141 zerfällt zu etwa 98% ohne Gammaemission in den Grundzustand des Cer-141 (Abb.36). Nur etwa 2% der Zerfälle führen über das Niveau 1,37 MeV (76). Die Intensität dieser Gammalinie ist deshalb nur gering. Das entstehende Cer-141 ist radioaktiv, es zerfällt mit einer Halbwertszeit von 33 Tagen in das stabile Praseodym-141. 70% der Zerfälle führen über ein Niveau 0,145 MeV. Die erwartete Aktivität dieser Gammalinie ist

$$\frac{3{,}8 \cdot 0{,}70}{33 \cdot 24} = 0{,}34\%$$

der sofort nach der Seltenerdtrennung vorhandenen Lanthan-141-Aktivität

bzw. $$\frac{0{,}34}{0{,}02} = 17\%$$

der Aktivität des Gammazerfalls 1,37 MeV.

Da die Nachweiswahrscheinlichkeit des Photopeaks 1,37 MeV bei Messung mit einem 3"x3"-Kristall 15% der Nachweiswahr= scheinlichkeit der 0,145 MeV-Linie beträgt, sollten die Zähl= raten beider Linien gleich sein, wenn die 1,37 MeV-Linie direkt nach der Seltenerdtrennung und die Cer-141-Linie nach dem völligen Abfall der Lanthan-141-Aktivität ver= glichen werden. Diese Überlegung wurde durch die Ergebnisse bestätigt.

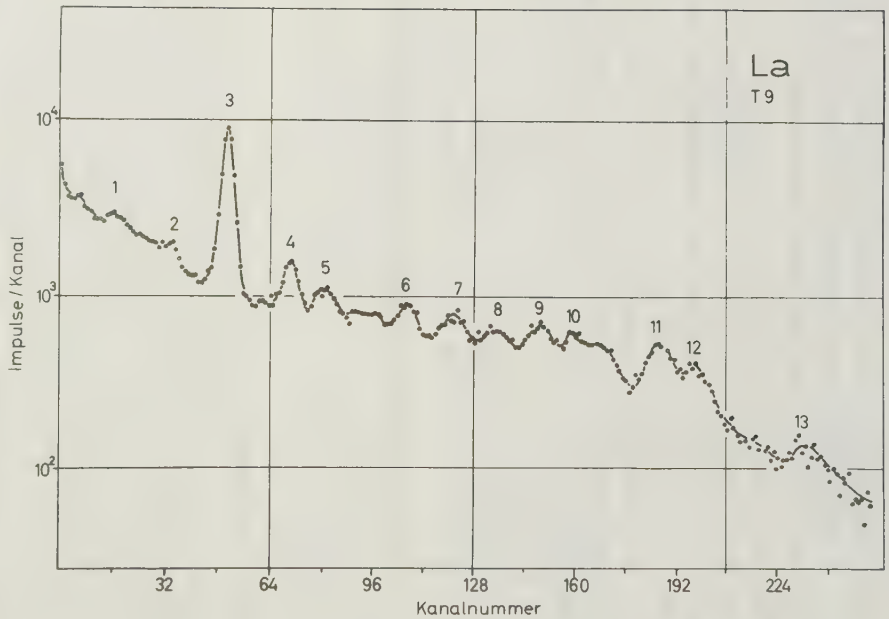


Abb.34 Gammaspektrum der Lanthanaktivität 4 Stunden nach Bestrahlungsende
(Detektor 3"x3" NaJ(Tl), Energiemaßstab 13 keV/Kanal)

Tabelle 12 Vergleich der Linien des Lanthanspektrums (Abb.34) mit Literaturwerten

Linie Nr.	Zuordnung Massenzahl	Energie (MeV) gefunden	Energie (MeV) nach (76)	(67)	(74)	Intensität * nach (76) in %	(74) rel.
1	Rückstreuung	0,20	0,19 nach (75)				
2	Comptonkante	0,44	0,47 nach (75)				
3	142	0,64		0,64	0,63		100
4	142	0,91		0,90	0,87		30
5	142	1,04		1,03	1,0		20
6	141	1,37	1,37			ca. 2	
7	142	1,56		1,54	-		
8	142	1,72		1,75	1,8		15
9	142	1,91		1,92	-		
10	142	2,06		2,08	2,0		30
11	142	2,40		2,40	2,4		55
12	142	2,57		2,57	-		
13	142	2,90		3,00	2,9		15

* Die Intensitäten sind z.T. in % der Zerfälle des betreffenden Nuklids, z.T. relativ angegeben.

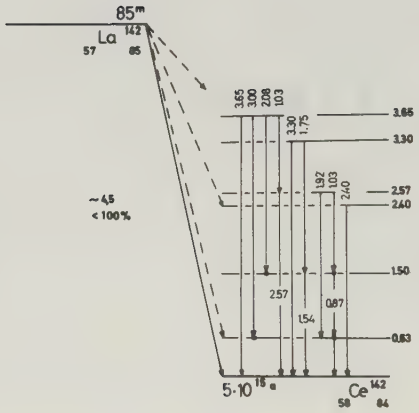


Abb.35 Zerfallschema des Lanthan-142

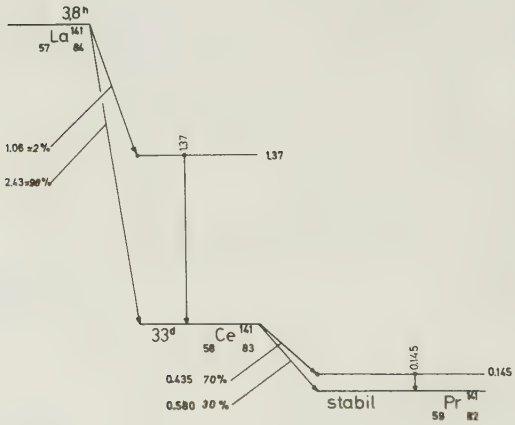


Abb.36 Zerfallschema der Isobarenkette M=141

In Abb.37-40 ist die zeitliche Veränderung des Gamma= spektrums zu sehen. Die Aktivität der Linien 0,64 MeV (Kanal 108), 0,91 MeV und 1,04 MeV nahm im Vergleich zur Gesamtaktivität ab, während die Linie 1,37 MeV (Kanal 224) relativ anwuchs. Schließlich zeigten sich das Auftreten und die relative Zunahme der 0,145 MeV-Linie des Cer-141 sowie der K-Strahlung des Praseodyms bei 0,03 MeV, die mit dem Zerfall des Cer-141 verbunden ist. 118 Stunden nach Bestrahlungsende waren nur noch diese beiden Linien zu finden. Der energiereichere Teil des Spektrums war bis fast auf den Nulleffekt abgefallen.

Die Halbwertszeit der Gammalinie 0,64 MeV wurde zu 1,55 Stunden = 93 Minuten bestimmt (Abb.41).

Alle diese Messungen bewiesen die Reinheit der Lanthan= probe hinreichend.

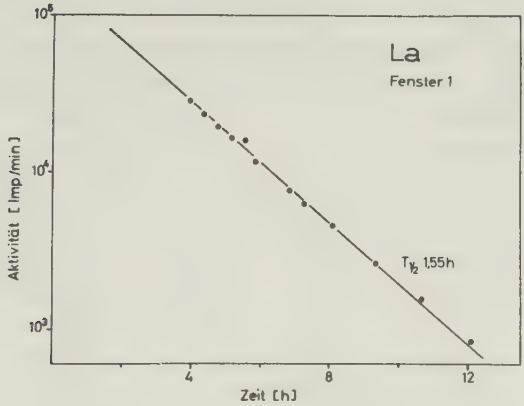
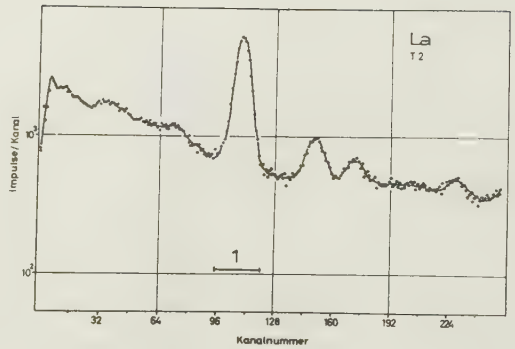
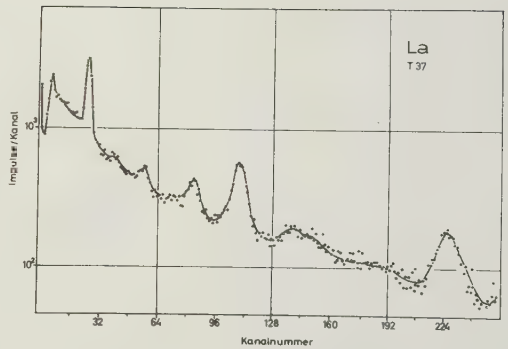
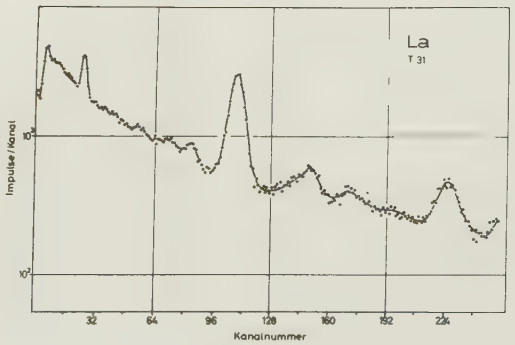


Abb.41 Aktivitätsabfall der 0,64 MeV Gammalinie der Lanthanaktivität







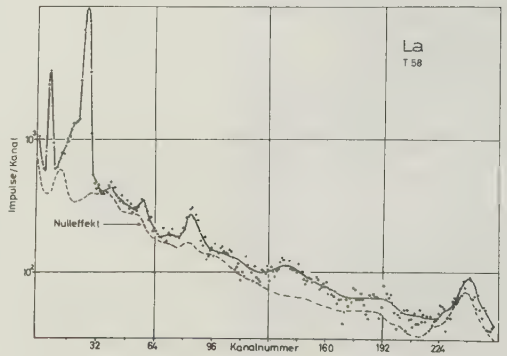


Abb. 37 - 40
Gammaspektren der Lanthanaktivität

4 Std.(Nr.T 2)
10 Std.(Nr.T 31)
14 Std.(Nr.T 37)
118 Std.(Nr.T 58)
nach Bestrahlungs=ende.

Energiemaßstab 6 keV/Kanal.

Gammaspektren der Cerproben

Ebenso wie das Lanthanspektrum war das Gammaspektrum der Cerprobe komplex. Es wurden 13 Linien mit Energien zwischen 0,03 und 1,37 MeV gefunden (Abb.42 und Tab.13), die hauptsächlich dem Zerfall des Cer-143 zugeordnet werden konnten.

Das Zerfallschema des Cer-143 ist niveaureich (Abb.43). Burgus (77) fand 10 Gammalinien und bestimmte die relative Intensität einiger dieser Linien. Der häufigste Übergang sollte mit einer Gammastrahlung von 0,294 MeV verbunden sein, die Linien 0,351, 0,668 und 0,722 MeV sollten mit vierfach geringerer Intensität auftreten. Qualitativ konnten die Übergangswahrscheinlichkeiten bestätigt werden. Außer den von Burgus beschriebenen Linien wurde eine intensitätsstarke Linie bei 0,057 MeV gefunden, die aber nach dem Zerfallschema zu erwarten war.

Außer den Gammalinien des Cer-143 wurden zwei Linien bei 0,15 und 1,37 MeV gefunden. Die Linie bei 0,15 MeV ist auf den Zerfall von Cer-141 zurückzuführen (78) (Abb.36 S.76). Die Intensität dieser Linie war jedoch wegen der relativ langen Halbwertszeit des Nuklids gering und trat erst nach einigen Tagen deutlich hervor (Abb.44). Die vermutete Linie bei 1,37 MeV konnte nicht identifiziert werden. Da sie äußerst intensitätsschwach war, wurde sie nicht sicher als Linie erkannt. Eine einige Tage nach Bestrahlungsende auftretende Linie in der Nähe dieser Energie wurde dem Nulleffekt (Kalium-40, Energie der Gammalinie 1,46 MeV) zugeschrieben.

Die Halbwertszeiten der Linien 0,15 und 0,30 MeV wurden zu 35,1 Tagen und 33,4 Stunden bestimmt (Abb.45 und 46). Zur genaueren Bestimmung der Halbwertszeit des Cer-141 (33 Tage) wäre eine längere Meßzeit notwendig gewesen.

Da keine Aktivitäten mit Halbwertszeiten von 0,5 bis 10 Stunden gefunden wurden und mögliche Kontaminationen von Lanthan, Praseodym und Yttrium Isotope mit Halbwertszeiten dieser Größenordnung haben, wurde die Reinheit der Cerproben als bewiesen angesehen.

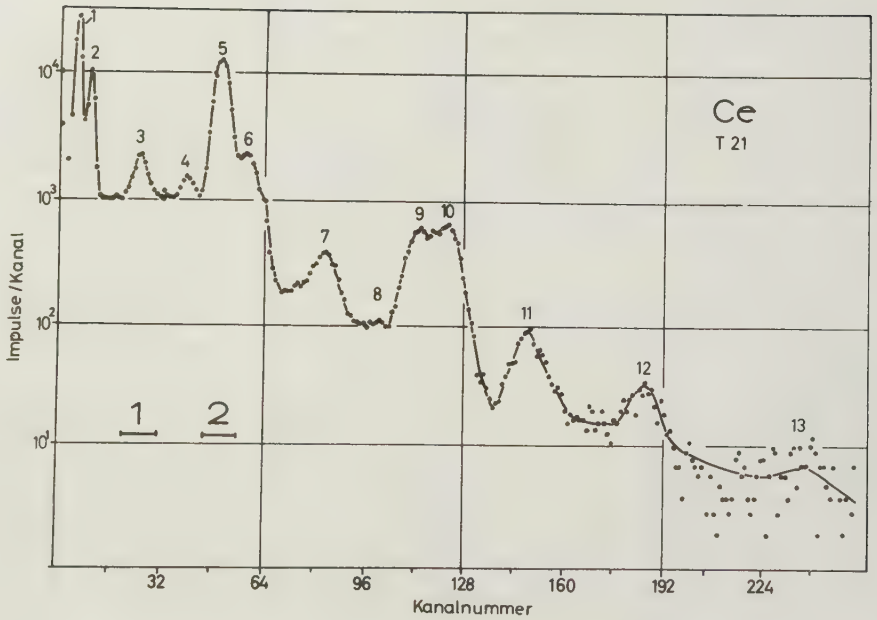


Abb.42 Gammaspektrum der Ceraktivität 6 Stunden nach Bestrahlungsende
(Detektor 3"x3" NaJ(Tl), Energiemaßstab 6 keV/Kanal)

Tabelle 13 Vergleich der Linien des Cerspektrums (Abb.42) mit Literaturwerten

Linie Nr.	Zuordnung Massenzahl	Energie (MeV) gefunden	Energie (MeV) nach (78)	Energie (MeV) nach (77)	Intensität * nach (78) in %	Intensität * nach (77) rel.
1	Pr K	0,032				
2	143	0,055		0,057		
3	141	0,150	0,146		70	
4	143	0,232		0,232		
5	143	0,295		0,294		100
6	143	0,34		0,351		ca. 20
7	143	0,49		0,493		
8	143	0,59		0,565		
9	143	0,66		0,668		ca. 25
10	143	0,71		0,722		unter 25
11	143	0,87		0,861		
12	143	1,08		1,10		
13	nicht zugeordnet	1,37				

* Die Intensitäten sind z.T. in % der Zerfälle des betreffenden Nuklids, z.T. relativ angegeben.

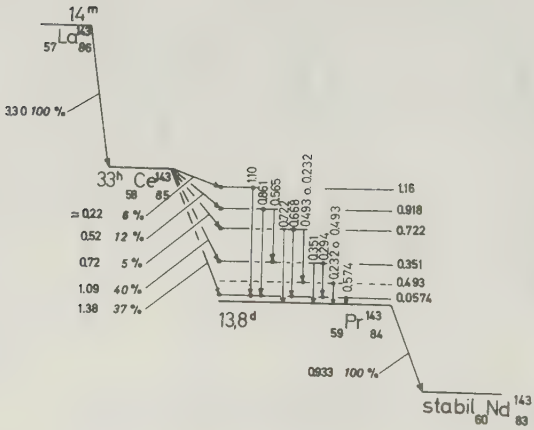


Abb.43 Zerfallschema der Isobarenkette M = 143

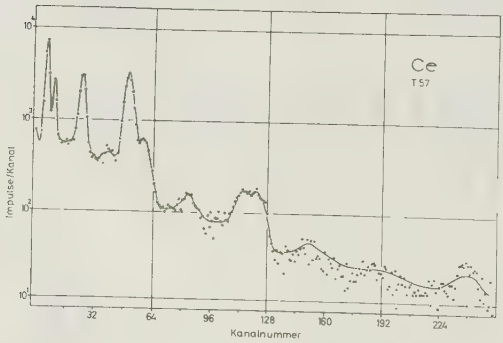


Abb.44 Gammaspektrum einer Cerprobe 117 Stunden nach Bestrahlungsende (3"x3" NaJ(Tl)-Kristall, Energiemaßstab 6 keV/Kanal)

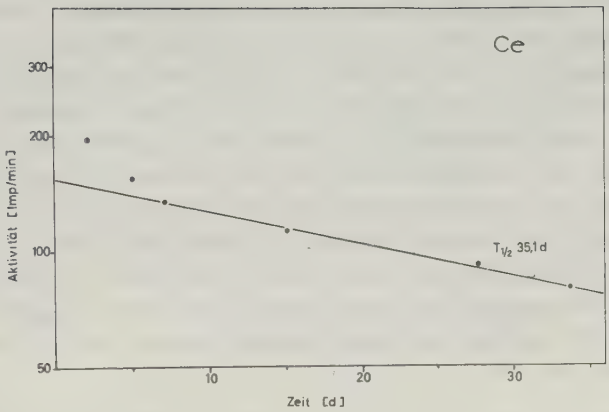


Abb.45 Aktivitätsabfall der 0,15 MeV Gammalinie der Ceraktivität

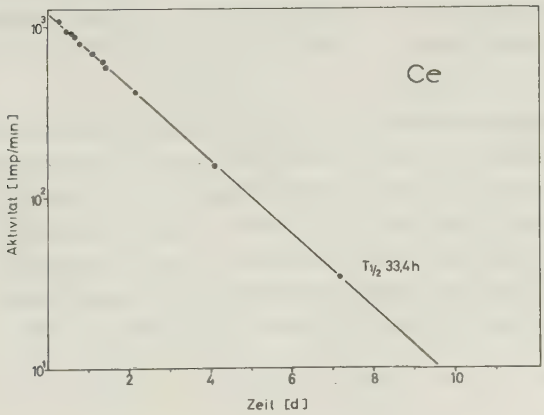


Abb.46 Aktivitätsabfall der 0,30 MeV Gammalinie der Ceraktivität

Gammaspektren der Praseodymprobe

In einem einige Stunden alten Spaltproduktegemisch können die Nuklide Praseodym-143, Praseodym-145 und Praseodym-146 erwartet werden. Die Aktivität des Praseodym-143 (Halbwertszeit 13.8 Tage) ist gering, da nur ein kleiner Bruchteil direkt als Spaltfragment ent= steht. Der größte Teil der Aktivität entsteht durch den Zerfall der Isobarenkette M = 143. Da das Mutternuklid Cer-143 eine relativ lange Halbwertszeit hat (33 Stunden), ist nach vier Stunden nur ein kleiner Teil (etwa 7%) der später erwarteten Aktivität entstanden. Die Nach= weiswahrscheinlichkeit bei der Messung der Gammastrahlung ist zudem gering, da Praseodym-143 direkt in den Grund= zustand des stabilen Neodym-143 zerfällt.

Der Zerfall des Praseodym-145 (Halbwertszeit 6.0 Stunden) ist zu weniger als 5% mit einer Gammastrahlung verbunden (Abb.47). Nur Praseodym-146 wird mit guter Zählausbeute gemessen, da der Zerfall 100%ig über eine Gammastrahlung von 0.46 MeV verläuft (Abb.48). Deshalb konnte trotz der kurzen Halbwertszeit von 25 Minuten 3.9 Stunden nach Aktivierungsende noch Praseodym-146 gemessen werden, ob= wohl die Aktivität auf etwa 0.2% der maximal zu erwarteten Aktivität abgefallen war.

Das Praseodymspektrum wurde 3.9 Stunden (Abb.49) und 36 Stunden (Abb.50) nach Bestrahlungsende aufgenommen. Da bei der Abtrennung der Praseodymprobe die Neodymlinie an= geschnitten wurde (Abb.27), waren einige intensitäts= starke Linien des Neodymspektrums (von Neodym-147, Neodym-149 sowie dessen Tochternuklid Promethium-149) im Praseodymspektrum zu finden (Tabellen 14 und 15).

Die Halbwertszeiten der Gammalinien wurden nicht be= stimmt.

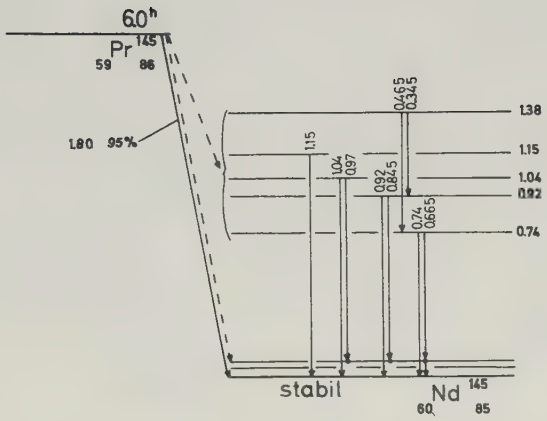


Abb.47 Zerfallschema des Praseodym-145

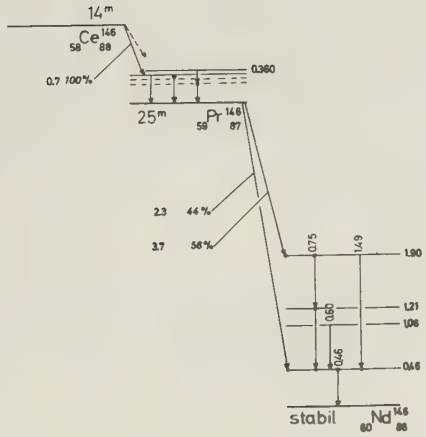


Abb.48 Zerfallschema der Isobarenkette M = 146

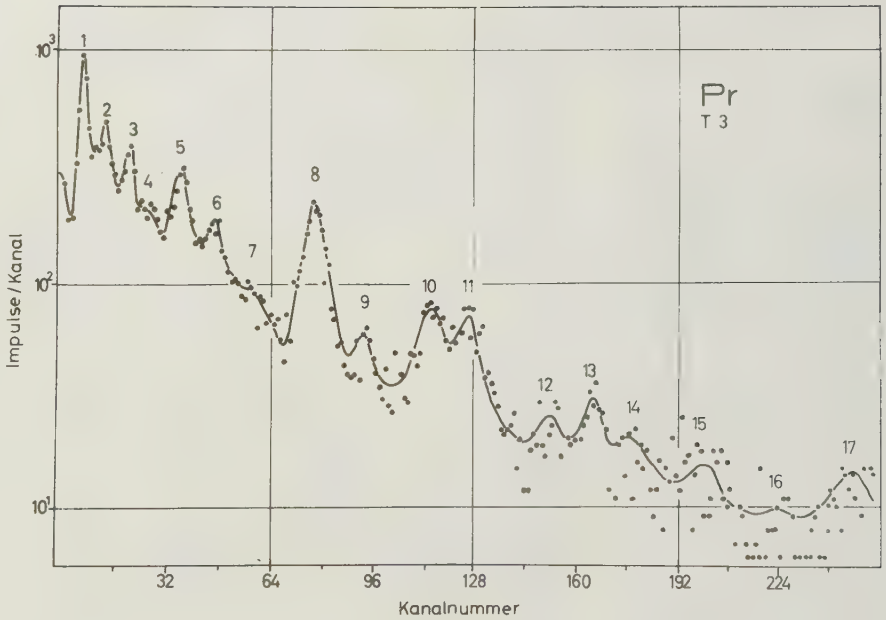


Abb.49 Gammaspektrum der Praseodymaktivität 4 Stunden nach Bestrahlungsende
(Detektor 3"x3" NaJ(Tl), Energiemaßstab 6 keV/Kanal)

Tabelle 14 Vergleich der Linien des Praseodymspektrums (Abb.49) mit Literaturwerten

Linie Nr.	Zuordnung Massenzahl	Energie (MeV) gefunden	Energie (MeV) nach (79)	(80)	(81)	(82)	Intensität (rel.) nach (80)	(81)
1	Nd K + Pm K	0,035						
2	145	0,070	0,072					
3	Nd-149	0,120			0,112			30
					0,114			100
					0,124			15
4	nicht id.	0,158 *						
5	Nd-149	0,215			0,211			29
6	Pm-149	0,278				0,286		
7	145	0,35 *	0,345					
8	146	0,46		0,455			100	
9	146	0,55 *		0,59			*	
10	145	0,68	0,665					
11	145	0,75	0,74					
	146			0,75			22	
12	145	0,90 *	0,92					
13	145	0,98	0,97					
14	145	1,05 *	1,04					
15	145	1,18 *	1,15					
16	nicht id.	1,33 *						
17	146	1,46		1,49			33	

* schwache Linien

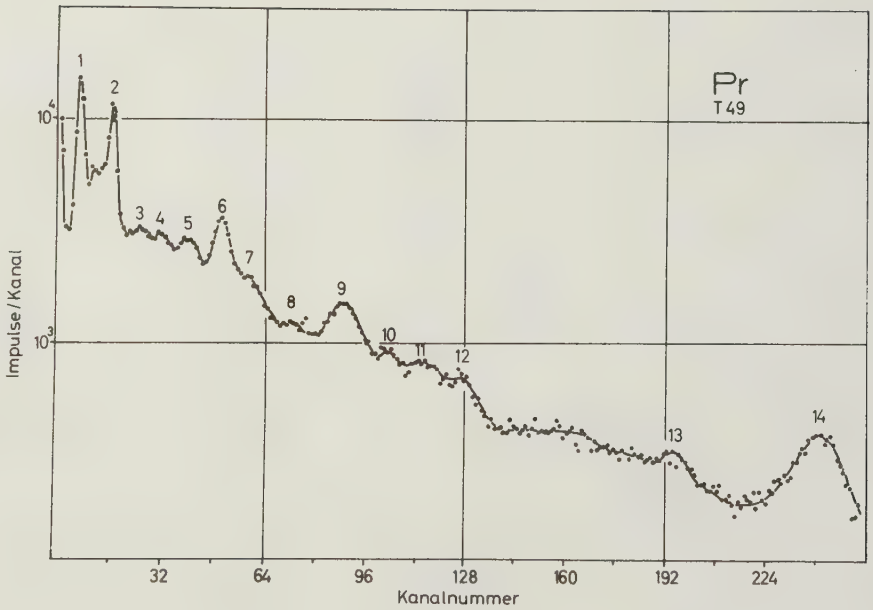


Abb.50 Gammaspektrum der Praseodymaktivität 36 Stunden nach Bestrahlungsende
(Detektor 3"x3" NaJ(Tl), Energiemaßstab 6 keV/Kanal)

Tabelle 15 Vergleich des Gammaspektrums der 36 Stunden alten Praseodymprobe (Abb.50) mit Literaturwerten

Linie Nr.	Zuordnung	Energie (MeV) gefunden	Energie (MeV) nach (79)	(82)	(83)	(57)
1	Nd K + Pm K	0,035				
2	Nd-147	0,09			0,092	
3	nicht id.	0,15 (schwach)				
4	nicht id.	0,18 (schwach)				
5	Pb-212 *	0,23 (schwach)				0,24
6	Nd-147 Pm-149 ■	0,30		0,286	0,32	
7	Pr-145	0,36 (schwach)	0,345			
8	Nd-147	0,43 (schwach)			0,41 0,44	
9	Nd-147	0,53			0,53	
10	Tl-208 *	0,61 (schwach)				0,58
11	Pr-145	0,67 (schwach)	0,665			
12	Pr-145	0,76 (schwach)	0,74			
13	Pr-145	1,15 (schwach)	1,15			
14	K-40 *	1,42				1,46

* Nulleffekt

■ Tochternuklid des Neodym-149 (Halbwertszeit des Nd-149 1,8 Stunden)

Gammaspektren der Yttriumproben

Vier Stunden nach Bestrahlungsende konnten die Spalt= produkte Yttrium-91, Yttrium-91m, Yttrium-92 und Yttrium-93 im untersuchten Gemisch erwartet werden. Yttrium-91m war trotz der kurzen Halbwertszeit (50 Minuten) in größerer Aktivität vorhanden, da es sich als Tochter= produkt des längerlebigen Strontium-91 (Halbwertszeit 9.7 Stunden) in ungefähr der Gleichgewichtsaktivität nachbildete. Der Zerfall des Yttrium-91m verläuft über eine Gammastrahlung von 0.55 MeV zum 59-Tage-Yttrium-91, das zu 0.3% mit einer 1.21 MeV-Gammastrahlung zum stabilen Zirkon-91 zerfällt (Abb.51).

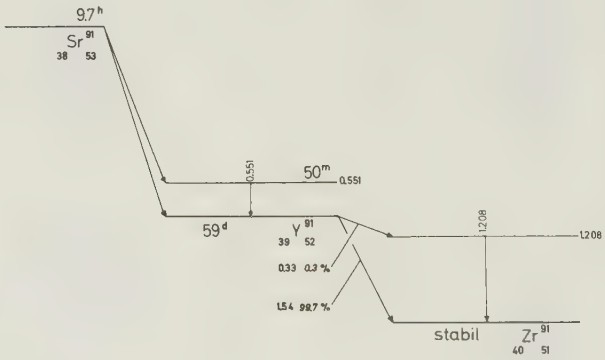


Abb.51 Zerfallschema der Isobarenkette M = 91

Die anderen beiden Yttriumnuklide liefern ein vergleichs= weise linienreiches Spektrum (Abb.52 und 53).

Mit den durch elektrophoretische Ionenfokussierung er= haltenen Proben wurde nur ein Teil der erwarteten Gamma= linien gefunden (Abb.54 und Tab.16). Nicht gefunden wurden einige energiearme Linien, die sich schlecht aus dem

Comptonkontinuum abhoben, sowie einige besonders intensitätsschwache Linien, darunter auch die Gamma= strahlung des Yttrium-91.

Aus der Veränderung des Gammaspektrums lassen sich un= mittelbar drei verschiedene Halbwertszeiten erkennen (Abb.55-58). Während Peak 1 relativ zur Gesamtaktivität zunimmt, d.h. die längste Halbwertszeit hat, ist die Aktivität der Gammalinie 3 schon nach kurzer Zeit abge= klungen. Die anderen beiden Gammalinien haben die gleiche Halbwertszeit.

Die Aktivitätsabfallskurven der einzelnen Peaks (Abb.59-63) beweisen die radiochemische Reinheit der Probe.

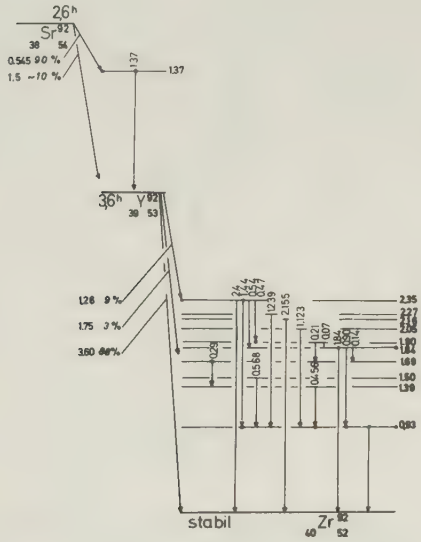


Abb.52 Zerfallschema der Isobarenkette M = 92

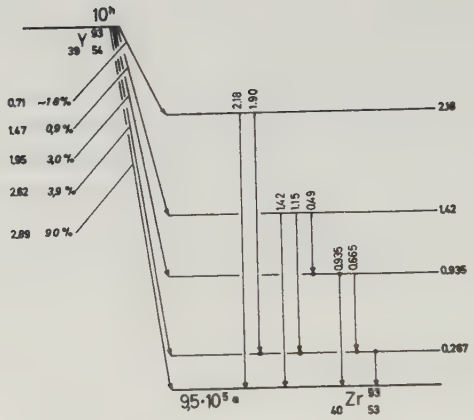


Abb.53 Zerfallschema des Yttrium-93

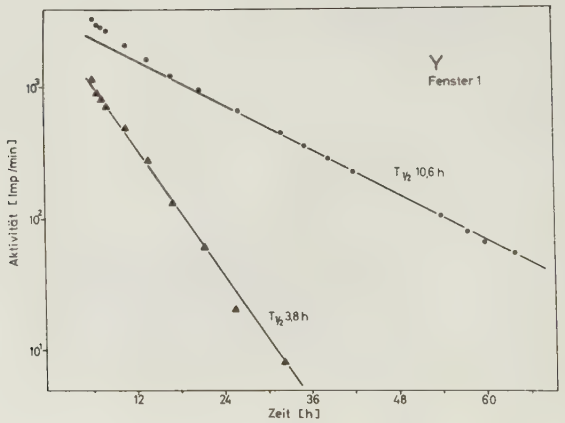


Abb.59 Aktivitätsabfall der 0.27 MeV Gammalinie der Yttriumaktivität

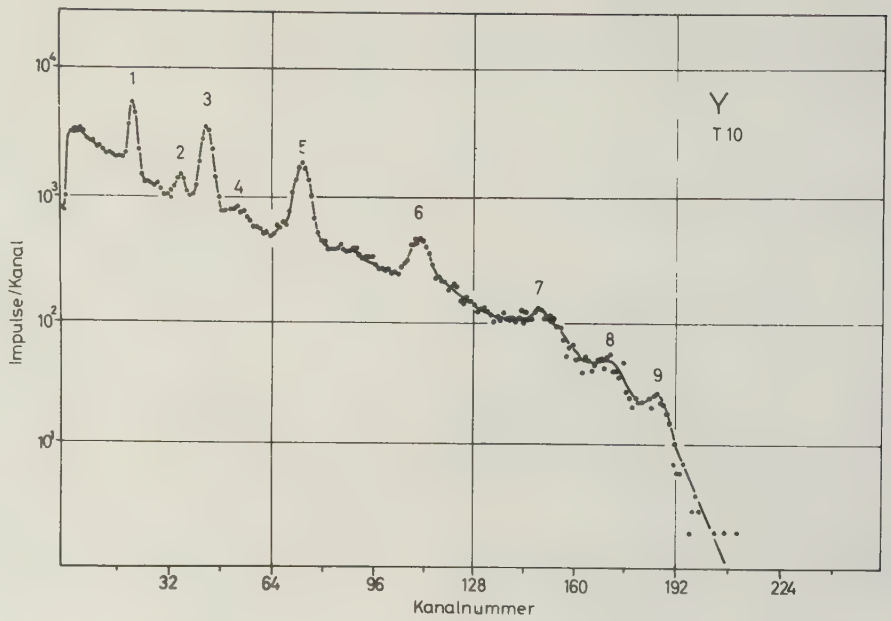


Abb.54 Gammaspektrum der Yttriumaktivität 4,5 Stunden nach Bestrahlungsende
(Detektor 3"x3" NaJ(Tl), Energiemaßstab 13 keV/Kanal)

Tabelle 16 Vergleich der Linien des Yttriumspektrums (Abb.54) mit Literaturwerten

Linie Nr.	Zuordnung Massenzahl	Energie (MeV) gefunden	Energie (MeV) nach (84)	(85)	(70)	Intensität * nach (84) in %	(85) rel.	(70) in %
1	92	0,27		0,29			31	
	93				0,267			6,4
2	92	0,47		0,47			72	
	93				0,49			0,03
3	91m	0,56	0,551			ca.70		
	92			0,54			5	
4	93	0,67			0,665			0,7
5	92	0,93		0,93			112	
				0,90			39	
	93				0,935			2,3
6	92	1,40		1,44			42	
	93				1,42			0,7
7	93	1,86			1,90			1,8
	92			1,86			5	
8	93	2,15			2,18			0,27
					2,14			0,07
9	92	2,40		2,40			0,8	
	93				2,43			ca.0,05
nicht gef.	92			0,070			19	
				0,14			schwach	
				0,210			31	
	93				0,38			0,03
					1,15			0,23
					1,20			0,15
					1,62			0,07

* Die Intensitäten sind z.T. in % der Zerfälle des betreffenden Nuklids, z.T. relativ angegeben.

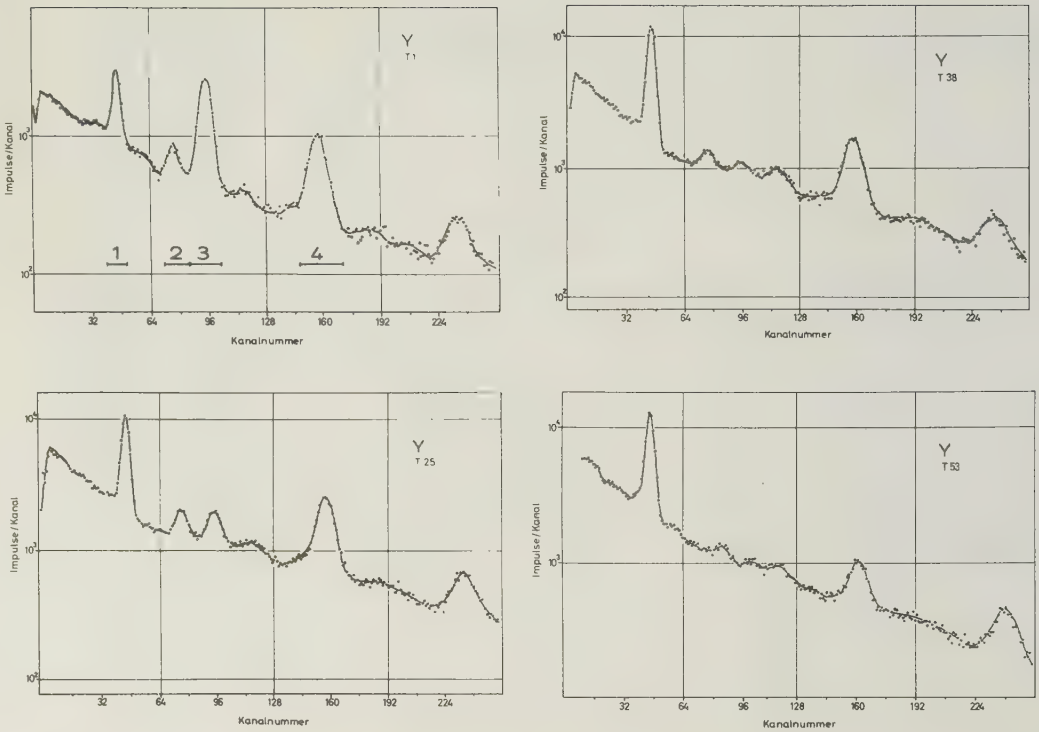


Abb. 55 - 58
Gammaspektren der Yttriumaktivität

4 Std.(Nr.T 1)
8 Std.(Nr.T 25)
15 Std.(Nr.T 38)
56 Std.(Nr.T 53)
nach Bestrahlungs=ende.

Energiemaßstab
6 keV/Kanal.

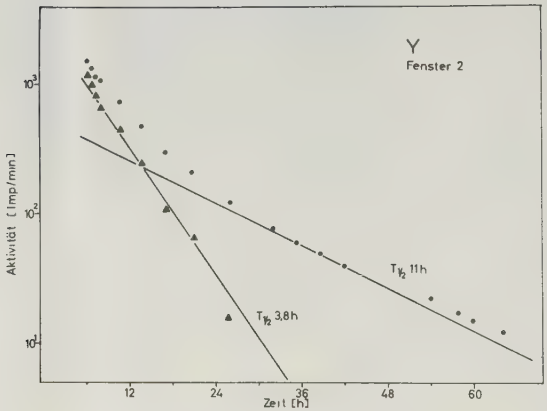


Abb.60 Aktivitätsabfall der 0.47 MeV Gammalinie der Yttriumaktivität

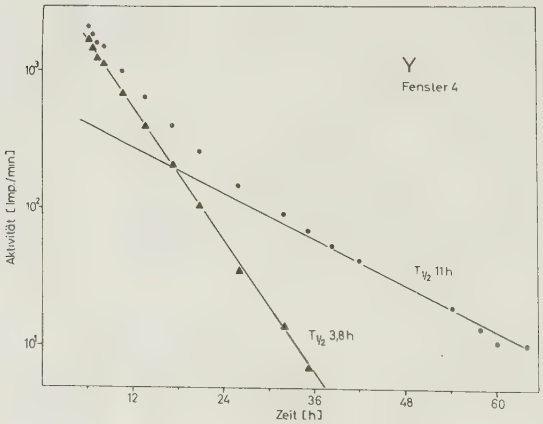


Abb.63 Aktivitätsabfall der 0.93 MeV Gammalinie der Yttriumaktivität

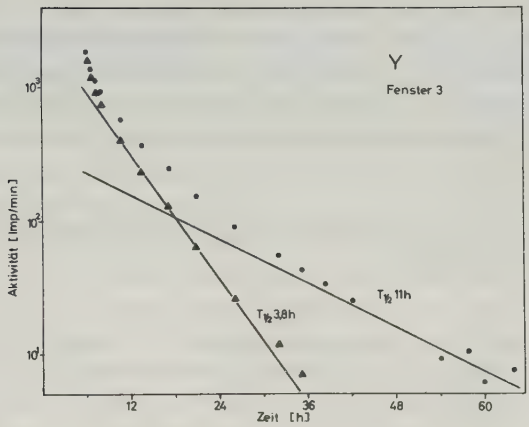


Abb.61

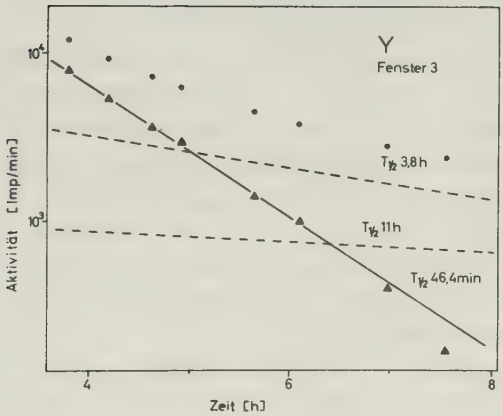


Abb.62

Aktivitätsabfall der 0.56 MeV Gammalinie der Yttriumaktivität

Die ersten Meßwerte sowie die gefundenen Halbwertszeiten wurden aus Abb.61 in Abb.62 übertragen.

Zusammenstellung der aus den Gammaspektren bestimmten Halbwertszeiten

Die Halbwertszeiten einiger Gammalinien wurden mehrere Male bestimmt. Da die Messungen jedoch von unterschiedlicher Güte waren, wurde von einer Mittelwertbildung abgesehen. Die Ergebnisse stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den Literaturwerten überein (Tab.17).

Tabelle 17 Vergleich der gefundenen Halbwertszeiten mit Literaturwerten

Probe	Energie (MeV)	Nuklid Massenzahl	Halbwertszeit gefunden	Halbwertszeit Literaturwert	Abb.
Lanthan	0,64	142	93 min	85min (67)	40
			88,5min		
			84 min		
			85 min		
			86 min		
Cer	0,15	141	35,1 d	32,5 d (86)	45
	0,30	143	33,4 h	33,4 h (87)	46
Yttrium	0,27	93	10,6 h	10,25 h (70)	59
			10,8 h		
			11,6 h		
			10,2 h		
		(92)	(3,8 h)		
	0,47	92	3,8 h	3,60 h (88)	60
			3,65h		
		(93)	(11 h)		
	0,56	91m	46,4 min	50,3 min (84)	61,62
		(92)	(3,8 h)		
		(93)	(11 h)		
	0,93	92	3,8 h	3,60 h (88)	63
			4,2 h		
		(93)	(11 h)		

4. ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde ein Trennungsgang für die Abtrennung der Seltenen Erden aus Spaltprodukt= gemischen erarbeitet. Für die schnelle Trennung besonders geeignet erwiesen sich Solventextraktion und Anionenaus= tausch. Durch Extraktion mit unverdünntem Tributylphosphat aus stark nitrathaltiger Lösung wurden die Seltenen Erden zusammen mit Uran, Neptunium und einigen Spaltprodukten, wie z.B. Zirkon, Molybdän und den Halogenen, falls sie elementar vorlagen, extrahiert. Nach Reextraktion mit Wasser waren die Seltenen Erden von der Hauptmenge des Urans und den Halogenen getrennt. Ruthenreste wurden durch eine Destillation mit Perchlorsäure abgetrennt und der Rest der Fremdelemente aus konzentriert salzsaurer Lösung an einem stark basischen Anionenaustauscher adsorbiert. Das Eluat wurde eingedampft, von Ammoniumsalzen befreit und anschlie= ßend der Trennung durch elektrophoretische Ionenfokussierung unterworfen. Bis auf Molybdänspuren enthielt das Trenngut nur Seltene Erden.

Die Trennung der leichten Seltenen Erden durch elektropho= retische Ionenfokussierung wurde im zweiten Teil dieser Arbeit anhand eines Modellgemisches mit den Elementen Cer, Praseodym, Promethium, Yttrium und Strontium studiert. Neben dem von Schumacher für die Trennung der leichten Seltenen Erden eingeführten Komplexbildner Nitrilotriessigsäure erwies sich Uramildiessigsäure als besonders geeignet. Da die Bil= dungskonstanten der Uramildiessigsäure-Seltenerd-Komplexe in der gleichen Größenordnung lagen, konnte die gleiche Pufferlösung verwandt werden. Die Linienabstände lagen um etwa 30% höher als bei der Trennung mit Nitrilotriessigsäure. Dadurch wurde die schnelle Identifizierung und Isolierung der einzelnen Seltenerd-Elemente erleichtert. Die besten Trennungen wurden mit 0,1 molaren Komplexbildner- und Komplex= zerstörerlösungen erzielt. Als Puffersubstanzen fanden Acetat und Trichloracetat Verwendung. Bei kleinen Feldstärken er= wies sich die Fokussierung als diffusionsbeschränkt, bei hohen Feldstärken war sie geschwindigkeitsbeschränkt. Die

besten Trennungen wurden mit Spannungen von etwa 1000 Volt erzielt, als Trennzeit genügten drei Minuten. Durch eine Veränderung an der Apparatur wurde der Kontakt zwischen den Elektrodenräumen und dem Trennstreifen verbessert. Aus Ver= suchen zur Trennung trägerhaltiger Seltener Erden zeigte sich, daß der Zusatz von isotopen Trägern die Trennung in jedem Fall verschlechtert. Milligrammengen konnten nicht mehr getrennt werden.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde die Trennmethode auf die durch die Vortrennung des Spaltproduktgemisches erhaltene Seltenerdfraktion angewandt. Der minimale Zeitbedarf für die vollständige Trennung lag bei etwa 30 Minuten: 5 Minuten Vorbereitung der bestrahlten Uranproben, 20 Minuten Vor= trennung, 5 Minuten Seltenerdtrennung durch elektrophoretische Ionenfokussierung und 5 Minuten Vorbereitung der Meßproben.

Die radiochemische Reinheit der Seltenen Erden wurde durch Gammaspektrum und Halbwertszeit nachgewiesen. Die Lanthan-, Cer- und Yttriumproben waren frei von Fremdaktivitäten. Es wurden alle erwarteten Nuklide gefunden (Abb.2 S.15). In den Gammaspektren konnten sämtliche Linien gedeutet werden. Es wurden alle häufigen sowie einige seltene Übergänge gemessen. An den Hauptlinien wurde der Aktivitätsabfall verfolgt. Die gefundenen Halbwertszeiten stimmten mit den in der Literatur beschriebenen überein.

Im Bereich kurzer Halbwertszeiten konnte aus technischen Gründen noch kein Beitrag zur Kenntnis der Kerneigenschaften geleistet werden, doch sollte es mit der beschriebenen Methode möglich sein, Nukliden mit Halbwertszeiten bis zu zehn Minuten herab schnell genug zu isolieren, um damit Messungen durch= zuführen. In der Seltenerdfraktion eines 30 Minuten alten Spaltproduktgemisches sollten vorwiegend Lanthan-143 (Halb= wertszeit 14 Minuten), Cer-146 (Halbwertszeit 14 Minuten), Praseodym-146 und 147 (Halbwertszeiten 25 und 12 Minuten) sowie Yttrium-94 und 95 (Halbwertszeiten 20 und 11 Minuten) zu finden sein. Besonders interessant sind die Nuklide Lanthan-143, Praseodym-147 und Yttrium-95, von denen nur wenige Kerndaten bestimmt sind. Diese Nuklide sollen in künftigen Arbeiten untersucht werden.

5. LITERATURVERZEICHNIS

(1) W.E.Nervik, J.Phys.Chem. 59, 690 (1955)
(2) Yoshio Koda, J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 733 (1963)
(3) L.S.Meyers, Report CN-2823 (1957)
(4) V.V.Pushkarev, Ye.V.Tkachenko, Yu.V.Yegorov und A.S.Lyubimov, Radiochemistry 3, 236 (1963)
(5) B.C.Purkayastha und S.N.Bhattacharyya, J.Inorg.Nucl. Chem. 10, 103 (1959)
(6) N.E.Brezhneva, V.J.Levin, G.V.Korpusov, N.M.Manko und E.K.Bogachova, Proc.U.N.Intern.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy, 2nd, Genf 1958, Vol.18, 219
(7) R.H.Blackmore, A.E.Bearse und G.D.Calkins, Report BMI-261 (1952)
(8) D.F.Peppard, J.P.Faris, P.R.Gray und G.W.Mason, J.Phys.Chem. 57, 294 (1953)
(9) W.W.Wendlandt und J.M.Bryant, J.Phys.Chem. 60,1154 (1956)
(10) D.F.Peppard, G.W.Mason und J.L.Maier, J.Inorg.Nucl. Chem. 3, 215 (1956)
(11) B.Bernström und J.Rydberg, Acta Chem.Scand.11,1173 (1957)
(12) J.J.Gal und A.Ruvarac, Bull.Inst.Nucl.Sci."Boris Kidrich" 8, 67 (1958)
(13) Zenab El-Sayed Moustafa, Diss.Univ.Mainz 1962
(14) J.K.Marsh, J.Chem.Soc. 1943, 8
(15) E.Sheperd und W.W.Meinke, Report AECU-3879 (1958)
(16) T.V.Healy, Radioch.Acta 2, 52 (1963)
(17) D.J.Crouse und J.O.Denis, Report ORNL-1859 (1956)
(18) D.J.Crouse, K.B.Brown, W.D.Arnold, J.G.Moore und R.S.Lowrie, Report ORNL-2099 (1956)
(19) D.J.Crouse und K.B.Brown, Report ORNL-272d (1959)
(20) J.S.Fritz und S.K.Karraker, Anal.Chem. 32, 957 (1960)
(21) R.M.Diamond, K.Street, Jr., und G.T.Seaborg, J.Am.Chem. Soc. 76, 1461 (1954)
(22) K.A.Kraus und F.Nelson, Proc.U.N.Intern.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy, 2nd, Genf 1958, Vol.7, 113
(23) L.Wish, Anal.Chem. 31, 326 (1959)

(24) B.H.Ketelle und G.E.Boyd, J.Am.Chem.Soc. 69, 2800 (1947)
(25) B.H.Ketelle und G.E.Boyd, J.Am.Chem.Soc. 73, 1862 (1951)
(26) S.W.Mayer und E.C.Freiling, J.Am.Chem.Soc.75,5647 (1953)
(27) F.W.Cornish, Report AERE C/R 1224 (1956)
(28) G.R.Choppin und R.J.Silva, J.Inorg.Nucl.Chem.3,153(1956)
(29) K.Rengan und W.W.Meinke, Anal.Chem. 36, 157 (1964)
(30) P.R.Gray und S.G.Thompson, Report UCRL-2069 (1952)
(31) D.F.Peppard, G.W.Mason, J.L.Maier und W.J.Driscoll, J.Inorg.Nucl.Chem. 4, 326 (1957)
(32) L.Imre, Z.Anorg.Allg.Chem. 164, 214 (1927)
(33) K.B.Brown, C.F.Coleman, D.J.Crouse, J.O.Denis und J.O.Moore, Report ORNL-1734 (1954)
(34) R.N.Keller in "Collected Radiochemical Procedures", Report LA-1721 (1958)
s.a. H.P.Malan und H.Münzel, Radioch.Acta 5, 20 (1966)
(35) R.Lindner, Z.Naturforsch. 2a, 329 (1947)
(36) S.Siekierski und J.Fidelis, J.Chromatog. 4, 60 (1960)
(37) E.A.C.Crouch und J.R.Fryer, Report AERE-M 1078 (1962)
(38) M.Lederer, Anal.Chem.Acta 15, 122 (1956)
(39) R.Arnold und J.F.Ritchie, J.Chromatog. 10, 205 (1963)
(40) E.Cerrai und C.Testa, J.Chromatog. 8, 232 (1962)
(41) C.Heininger, Jr., und F.M.Lanzafame, Anal.Chim. Acta 30, 148 (1964)
(42) M.Maki, Japan Analyst 5, 571 (1956)
(43) M.Lederer, Compt.Rend. 236, 200 (1953)
(44) A.A.Kertes, J.Inorg.Nucl.Chem. 10, 161 (1959)
s.a. K.Bächmann, Radioch.Acta 4, 124 (1965)
(45) E.J.Schumacher, Helv.Chim.Acta 40, 221 (1957)
(46) E.J.Schumacher, Helv.Chim.Acta 40, 2322 (1957)
(47) E.J.Schumacher und H.J.Streiff, Helv.Chim. Acta 41, 841 (1958)
(48) H.J.Streiff, Diss.Univ.Zürich 1959
(49) E.J.Schumacher und W.Friedli, Helv.Chim. Acta 43, 1706 (1960)
(50) W.Friedli und E.J.Schumacher, Helv.Chim. Acta 44, 1829 (1961)
(51) W.Friedli, Diss.Univ.Zürich 1962

(52) E.J.Schumacher, Report UCRL-10624 (1963)
(53) V.P.Shvedov, Ten Ten und A.V.Stepanov, Zhur.Anal. Khim. 15, 16 (1960)
(54) Y.Kamemoto, K.Hagiya und S.Yamagishi, Nippon Genshiryoku Gakkaishi 5, 652 (1963)
(55) D.Maydan, J.Toicher und Z.Zeidenberg, Report IA-619(1961)
(56) K.Knolle, Diss.Univ.Mainz 1963
(57) Nuklidkarte, herausgegeben vom Bundesministerium für Atomkernenergie, 2.Auflage (1961)
(58) N.H.Furman, J.R.Mundy und G.H.Morrison, Report AECD-2938
(59) L.I.Katzin und J.C.Sullivan, J.Phys.Chem. 55, 346 (1951)
(60) H.A.C.McKay und A.R.Mathieson, Trans.Faraday Soc. 47, 428 (1951)
(61) E.Schwarzenbach, E.Kampitsch und R.Steiner, Helv. Chim.Acta 29, 364 (1946)
(62) J.E.Powell und F.H.Spedding, Trans.AIME 215, 457 (1959)
(63) D.C.Stewart, Proc.Intern.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy, Genf 1956, Vol.7, 321
(64) R.L.Heath, Scintillation Spectrometry Gamma-Ray Catalog, 2nd Ed., Report IDO-16880 (1964)
(65) H.F.Hunter und N.E.Ballou, Nucleonics 9 Nr.5 (1951)
(66) K.Fritze, T.J.Kennett und W.V.Prestwich, Can.J. Phys. 39, 662 (1961)
(67) R.P.Schuman, E.H.Turk und R.L.Heath, Bull.Am.Phys. Soc. 3, 315 (1958)
(68) D.C.Hoffman und W.R.Daniels, Bull.Am.Phys.Soc.4,372(1959)
(69) A.A.Caretto,Jr., und S.Katcoff, Phys.Rev. 89, 1267 (1953)
(70) J.D.Knight, D.C.Hoffman, B.J.Dropesky und D.L.Frasco, J.Inorg.Nucl.Chem. 10, 183 (1959)
(71) J.D.Knight, Priv.Comm. (1949)
(72) C.E.Miller, H.A.May und L.D.Marinelli, Report TID-7577 (1959)
(73) H.A.May und O.J.Steingraber, Report ANL-5967 (1958)
(74) H.Ryde und C.J.Herrlander, Arkiv Fysik 13, 177 (1958)
(75) B.Crasemann und H.Easterday, Nucleonics 14 Nr.6 (1959)
(76) R.P.Schuman, E.H.Turk und R.L.Heath, Phys.Rev.115,185(1959)

(77) W.H.Burgus, Phys.Rev. 88, 1129 (1952)
(78) J.S.Geiger, Report AECL-954, 16 (1960)
(79) B.J.Dropesky, D.C.Hoffman und W.R.Daniels, Bull.Am. Phys.Soc. 4, 57 (1959)
(80) W.Bernstein, S.S.Markowitz und S.Katcoff, Phys.Rev. 93, 1073 (1954)
(81) W.C.Rutledge, J.M.Cork und S.B.Burson, Phys. Rev. 86, 775 (1952)
(82) L.C.Schmid und S.B.Burson, Phys.Rev. 120, 158 (1960)
(83) H.S.Hans, B.Saraf und C.E.Mandeville, Phys. Rev. 97, 1267 (1955)
(84) D.P.Ames, M.E.Bunker, L.M.Langer und B.M.Sorensen, Phys.Rev. 91, 68 (1953)
(85) D.Gardner, Thesis, University of Michigan 1957
(86) M.S.Freedman und D.W.Engelkemeir, Phys.Rev.79,897(1950)
(87) D.W.Martin, M.K.Brice, J.M.Cork und S.B.Burson, Phys.Rev. 101, 182 (1956)
(88) D.P.Ames, M.E.Bunker und J.W.Starner, Priv.Comm. (1964)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1963 bis Juli 1966 im Institut für Kernchemie der Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof.Dr. K. Starke durchge= führt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr. K. Starke, danke ich herzlich für alle Anregung und Hilfe sowie das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Mein Dank gilt ebenfalls der Reaktorgruppe des Instituts für Kernphysik der Universität Frank= furt/Main für die Durchführung vieler Aktivierungen und die zeitweilige Bereitstellung eines Arbeits= platzes im dortigen radiochemischen Labor.

Außerdem danke ich dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für die apparative Unterstützung im Rahmen des Förderungsvor= habens Inv.C.247.

Lebenslauf

Am 21.8.1936 wurde ich in Berlin als Sohn des Ingenieurs Erich Günther und dessen Ehefrau Babette geb. Unglaub geboren.

Nach dem Besuch von Grund- und Oberschule (1942-1950 bzw. 1950-1954) legte ich im Juni 1954 die Reife=prüfung an der Oberschule Kleinmachnow bei Berlin ab.

Von September 1955 bis August 1958 studierte ich an der Technischen Hochschule in Dresden Chemie, danach verließ ich die DDR und setzte das Studium an der Philipps-Universität Marburg im November 1958 fort, wo ich am 24.9.1959 die Diplomchemiker-Vor=prüfung bestand und am 8.7.1961 das Diplom als Chemiker erhielt.

Seit Juni 1961 bin ich verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Ackermann, Asinger, Becker, Boetius, Freimuth, Fürst, Lickint, Philipp, Recknagel, Schulze, Schwabe, Simon und Stather in Dresden,

Dimroth, Graul, Hafner, Hünig, Kautsky, Kuhn, Mahr, Pfeil, Starke und Witt in Marburg.